UNIVERSITE DE STRASBOURG — FACULTE DES SCIENCES

N° d'ordre: 90
Série: U

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
(MENTION SCIENCES)

par

CONSTANTIN GEORGES FRANGOPOL
LICENCIÉ ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BUCAREST
DIPLOMÉ DE L'ÉCOLE NATIONALE DU PÉTROLE ET DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

1re THESE: CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DE LA STRUCTURE DU BRAI

2e THESE: PROPOSITION DONNEE PAR LA FACULTE.

JURY: MM. L. HACKSPILL, *président;*
H. WEISS, *examinateur;*
G. HUGEL, *examinateur;*
F. VLÈS, *examinateur adjoint.*

STRASBOURG
Librairie Universitaire d'Alsace
1931

UNIVERSITE DE STRASBOURG — FACULTE DES SCIENCES

N° d'ordre :

Série : U

—

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
(MENTION SCIENCES)

par

CONSTANTIN GEORGES FRANGOPOL
LICENCIÉ ÈS SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BUCAREST
DIPLOMÉ DE L'ÉCOLE NATIONALE DU PÉTROLE ET DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

1re THESE : CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DE LA STRUCTURE DU BRAI

2e THESE : PROPOSITION DONNEE PAR LA FACULTE.

JURY : MM. L. HACKSPILL, *président ;*
H. WEISS, *examinateur ;*
G. HUGEL, *examinateur ;*
F. VLÈS, *examinateur adjoint.*

STRASBOURG
Librairie Universitaire d'Alsace
1931

FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

Doyen E. ROTHE, professeur de physique du globe

Doyens honoraires E. BATAILLON, P.-TH. MULLER

Professeurs honoraires FRECHET, G. FRIEDEL, GAULT, GIGNOUX et H. VILLAT

Professeurs

G. VALIRON ..... Analyse supérieure
P. WEISS ..... Physique générale
H. OLLIVIER ..... Physique générale
L. HACKSPILL ..... Chimie minérale
E. TOPSENT .... Zoologie et anatomie comparée
C. HOUARD ..... Botanique
E. TERROINE ..... Physiologie générale
J. de LAPPARENT ..... Pétrographie
E. CHATTON ..... Biologie générale
R. THIRY ..... Mécanique
G. CERF ..... Calcul différentiel et intégral
G. DUBOIS ..... Géologie et Paléontologie
G. RIBAUD ..... Physique expérimentale
P. FLAMANT ..... Mathématiques générales
E. CORNEC ..... Chimie générale
M. FAILLEBIN ..... Chimie organique
P. de BAUCHAMP ..... Biologie générale
L. BOUNOURE ..... Zoologie
G. FOEX ..... Physique générale
H. CHERMEZON ..... Botanique
G. REMPP ..... Physique du globe
R. ROMANN ... Chimie, physique et électrochimie
J. LACOSTE ..... Physique du globe
H. MILLOUX ..... Mathématiques
N. ..... Astronomie

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Chargés de cours et maîtres de conférences

CH. STAEHLING ..... Chimie appliquée
G. HUGEL ..... Chimie du pétrole
H. WEISS ..... Physico-chimie du pétrole
A. ROUSSEL ..... Mathématiques générales
P. SOLEILLET ..... Physique mathématique
R. BONNET ..... Physique et chimie biologique
G. MIGNONAC ..... Chimie appliquée
N. ..... Minéralogie
N. ..... Botanique

Secrétaire G. CUVIER

A MON PERE

A MA MERE

Témoignage de vive affection et de reconnaissance.

AVANT-PROPOS.

Le présent travail a été exécuté au laboratoire de recherches de l'Ecole nationale supérieure du Pétrole et des Combustibles liquides sous la direction de Monsieur le Professeur G. Hugel.

Que mon Maître veuille trouver ici l'expression de ma reconnaissance et mes vifs remerciements pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

J'adresse en cette occasion mes sincères remerciements à Monsieur le Professeur F. Vlès. qui m'a aidé et conseillé à l'élaboration de ma seconde thèse ainsi que pour l'identification de quelques carbures par voie de spectrophotométrie ultraviolette, travaux qui ont été réalisés à l'Institut de Physique Biologique de la Faculté de Médecine, placé sous sa direction.

Je me fais également un devoir d'adresser à Monsieur le Directeur H. Weiss l'expression de ma vive gratitude pour la bienveillance qu'il n'a cessé de me témoigner durant mon séjour à l'Ecole.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DE LA STRUCTURE DU BRAI

INTRODUCTION

Le brai est le plus important des produits de la distillation du goudron de houille de haute température d'après la quantité!

L'utilisation du brai n'a pas progressé avec la même rapidité que l'augmentation de sa production.

Il en est résulté une surproduction de brai suivie d'une dévalorisation qui justifie l'intérêt que l'on peut avoir à en faire une étude scientifique approfondie dans le but de lui trouver des nouveaux débouchés.

L'étude du brai s'impose d'autant plus que nos connaissances à son égard sont des plus réduites.

Plusieurs voies semblent permettre d'affronter ce problème; ces voies ont été déjà partiellement parcourues, par exemple:

1° Soumettre le brai à une distillation destructive pour en tirer des produits cristallisés;

2° Essayer de séparer les divers constituants du brai par l'action des solvants appropriés.

Nous avons préféré nous adresser à une nouvelle méthode qui consiste à hydrogéner le brai dans les meilleures conditions, c'est à dire à température très basse, sous pression d'hydrogène élevée, en présence de catalyseurs.

Les catalyseurs qui permettent l'hydrogénation à la température la plus basse possible (environ 300°) sont les hydrures alcalins, qui exercent évidemment à côté d'une action catalytique hydrogénante une désoxydation et une désulfuration. On en retire des produits huileux. Le fait de trouver des paliers importants à la distillation de ces huiles nous a encouragé à entreprendre une étude de leurs constituants dont on pourrait espérer en séparer au moins quelques-uns.

Le travail qui suit démontrera que la composition en est beaucoup plus simple que nous le supposions.

Cette méthode, de passer par une hydrogénation préalable du brai, a encore l'avantage de permettre d'atteindre un pourcentage bien plus élevé du brai que ce n'est le cas par exemple par distillation destructive.

Nous l'estimons à peu près à 80 %.

C'est un seul brai, d'une provenance déterminée, qui nous a servi.

A en juger d'après les produits d'hydrogénation d'autres brais, fabriqués avec des charbons différents et obtenus dans d'autres conditions, tous les brais, comme il fallait d'ailleurs s'y attendre, ne sont pas identiques.

Notre travail montre le chemin pour en élucider la composition. Nous pouvons tout de même ajouter que celle-ci ne doit pas être très différente de ce que nous avons trouvé dans ce cas particulier.

PREMIÈRE PARTIE

MATIERE PREMIERE.

Pour cette étude nous disposions de plusieurs fractions d'huiles raffinées obtenues par hydrogénation destructive d'un brai de goudron de houille. Le brai provenait de la distillation sèche, à très haute température (1100°) de charbon de la Sarre. L'hydrogénation destructive de ce brai avait été faite sous 130 kgs de pression d'hydrogène à 350/400°, en présence d'hydrure de sodium comme catalyseur (voir Hugel, conférence au 8e Congrès de Chimie industrielle).

Le produit brut de cette opération avait subi un raffinage chimique à l'acide sulfurique conc. et au mélange carbonate de sodium-terre décolorante, suivi d'une distillation fractionnée dans le vide industriel, avec introduction de vapeur d'eau.

Les fractions qui ont été étudiées sont les suivantes:

210-240°	vide de 50 m.m.
225-265°	"
265-300°	"

et un résidu de la distillation.

ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES DES PRODUITS D'HYDROGENATION D'UN BRAI DE GOUDRON DE HOUILLE DE HAUTE TEMPERATURE

La fraction 210 à 240° a été redistillée dans le vide de la trompe à eau dans un appareil composé d'un ballon à col court surmonté d'une petite colonne Vigreux de 150 m.m. de haut.

Le chauffage du ballon se faisait par un bain d'air ce qui permettait d'avoir une chauffe assez régulière. L'expérience nous a prouvé l'inefficacité d'un capillaire pour le brassage du liquide en ce cas; le mode de chauffage employé, l'introduction d'un peu de tournure d'aluminium dans le ballon et la vitesse de distillation modérée, permettent d'éviter les soubresauts.

I

DISTILLATION DE LA FRACTION 210° — 240°

Quantité employée 2650 gr.
Début 95° Vide de 14 — 15 m/m

N° de la fraction	Limites d'ébullition degrés C	Pourcentage en poids gr.	Densité $D\ 4^{20}$	$n\ D^{20}$ (3)	Point d'infl. degrés C (corrigé)	Consistance de la fract. à temp. ord.	Couleur (2)	Fluorescence ultraviolette
1	95—170°	très peu				très fluide	incolore	
2	170—180°	»				»	»	
3°	180—190°	7,70	1,0136	1,5720	154,8	fluide	jaune clair	légèrement bleue
4°	190—200°	17,39	1,0194	1,5773	158,9	assez fluide		bleu-violette faible

6	210—220°	18,45	1,0308	1,5848	173,4	visqueuse		»
7	220—230°	11,38	1,0389	1,5904	187,0	très visqueuse		»
8	230—240°	7,39	1,0434	1,5932	194,8	»		»
9	240—250°	5,25	1,0487	1,5988	202,7	»	jaune rouge	bleu-violette intense
10	250—260°	1)	1,0564			ne coule presque plus		»
11	260—270°					»		»
12	270—280°					ne coule pas du tout		bleu-violette très intense
13	280—290°					»	brun rouge	»
14	huile initiale		1,0285		168,3	assez visqueuse	brun verdâtre	

Observations:

1) Le pourcentage n'est calculé que jusqu'à la fraction 240—250° inclus; à ce moment nous avons réuni au résidu, dans un ballon de capacité plus petite, celui d'une distillation antérieure. La distillation a été poussée aussi loin que possible; le dernier résidu est tout à fait insignifiant.
2) La couleur indiquée est celle observée sur les fractions fraîchement distillées. En effet nous avons remarqué un foncissement de la couleur avec le temps, qui est particulièrement prononcé pour les fractions passant au-dessus de 240°.
3) L'indice de réfraction a été mesuré avec le refractomètre de Féry à lecture directe.

II

DISTILLATION D'UNE FRACTION ANALOGUE A LA PREMIERE, MAIS PROVENANT D'AUTRES CONDITIONS DE FABRICATION.

Quantité employée 1892 gr.
Début 145° Vide de 13 à 14 m/m

N° de la fraction	Limite d'ébullition Degrés C	Pourcentage en poids	Densité $D\ \frac{20^0}{4^0}$	$n\ D^{20}$	Consistance de la fract.	Couleur	Fluorescence ultra-violette

1	170°	très faible			très fluide	incolore	
2	170—180°	7,79	1,0017	1,5688	fluide	jaune très clair	légèrement bleue
3	180—190°	13,52	1,0133	1,5730	»	jaune clair	bleu-violette
4	190—200°	18,17	1,0231	1,5793	assez fluide	↓	»
5	200—210°	14,07	1,0280	1,5870	assez visqueuse	↓	»
6	210—220°	18,98	1,0379	1,5947	visqueuse	↓	»
7	220—230°	8,19	1,0405	1,6010	très visqueuse	jaune rouge ↓	bleu-violette intense
8	230—240°	9,58	1,0504	1,6071	»	↓	»
9	240—250°	2,69	1,0572	1,6189	»	↓	»
10	250—260°	2,83	1,0588	—	»	↓	»
11	260—270°	0,95	—	—	ne coule pas	brun rouge	bleu-violette très intense
	huile initiale		1,0388	—	assez visqueuse	brun verdâtre	

Total	96,77
Résidu et pertes	3,23
	100,00

En comparant les deux tableaux précédents, on peut conclure sans grande erreur, que les deux fractions 210 — 240° provenant de deux fabrications différentes sont pratiquement identiques et doivent avoir sensiblement la même composition chimique.

On observe notamment que les deux présentent, à la distillation, des paliers situés à 193° et 230°.

Pour toutes les deux, les propriétés de l'huile initiale cadrent bien avec celles des fractions de 190 à 220° qui constituent d'ailleurs la plus grande partie du distillat.

On relève dès à présent des différences caractéristiques entre les huiles de synthèse provenant du brai de houille d'une part et les huiles minérales naturelles d'autre part.

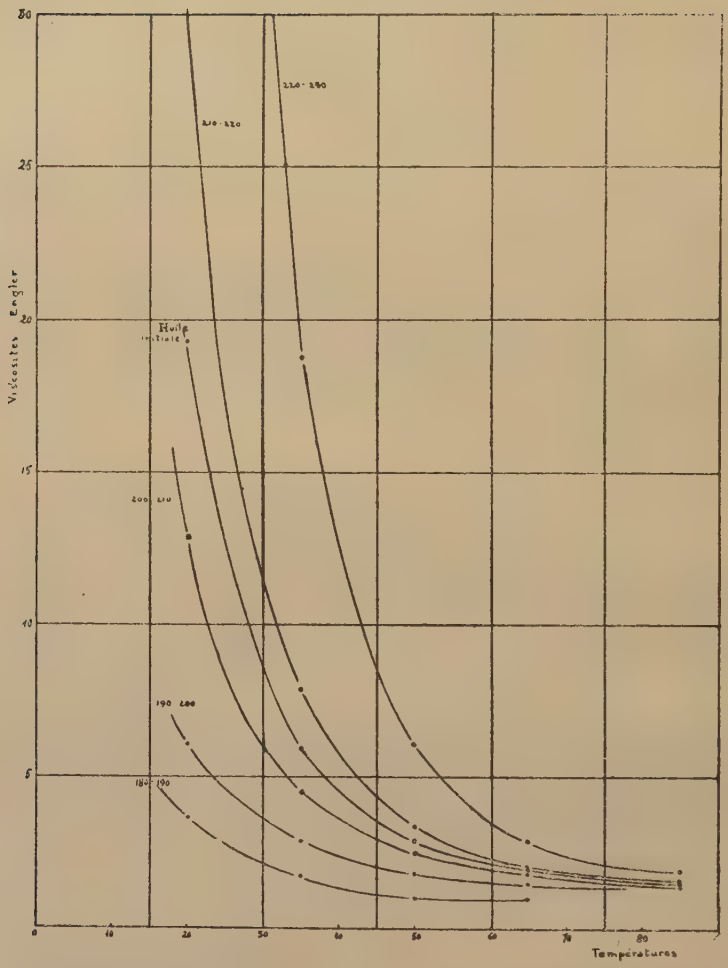
Ces différences se rapportent notamment à la densité et à l'indice de réfraction.

La densité des huiles de brai est sans exception plus élevée que celle des huiles minérales et même que celle de l'eau.

Il est assez curieux de constater que les huiles de synthèse tombent au fond d'une éprouvette remplie d'eau, alors que l'on est habitué à voir les huiles surnager.

L'indice de réfraction est également anormalement élevé, ce qui permet déjà de conclure que les huiles tirées du brai ont une constitution très différente de celles des huiles commerciales. Elles doivent être composées de carbures fortement condensés, cycliques ou polycycliques.

GRAPHIQUE I



COURBES DE VISCOSITÉ ENGLER DES FRACTIONS DE L'HUILE 210-240°

ETUDE DE LA VISCOSITE DES FRACTIONS OBTENUES PAR DISTILLATION DE L'HUILE 210 — 240°.

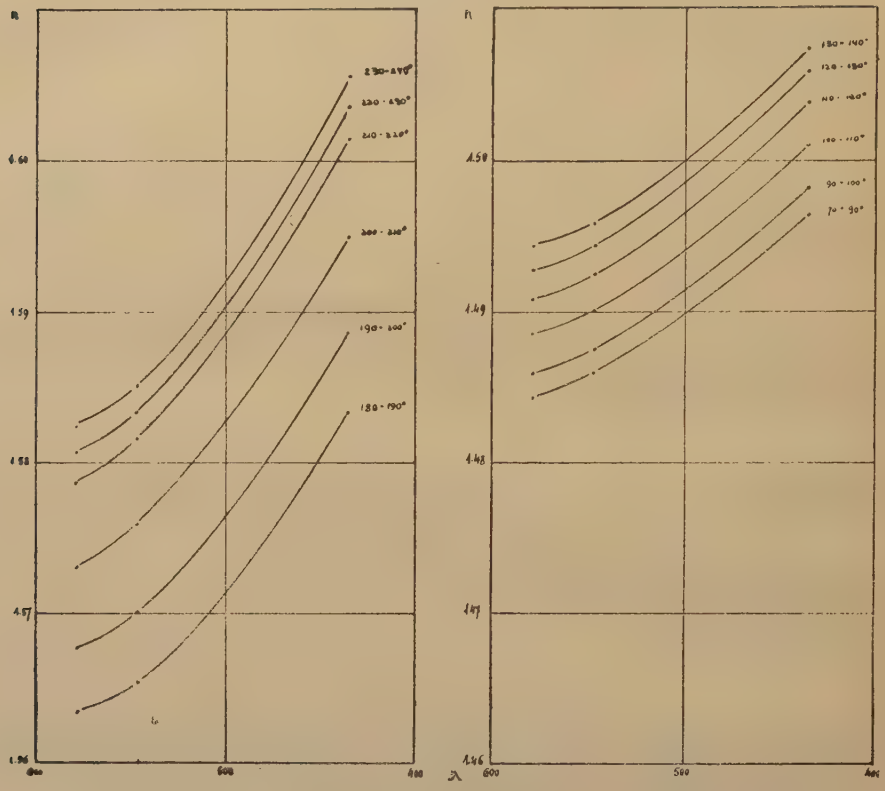
La viscosité a été mesurée à l'aide du viscosimètre Engler, préalablement contrôlé; il donnait un temps d'écoulement pour l'eau distillée de 51" 5 à 20°, moyenne de quatre mesures.

Fractions	viscosité Engler à				
	20°	35°	50°	65°	85°
Huile initiale	19,27	5,91	2,87	1,94	1,4
180—190	3,65	1,76	1,01		
190—200	6,06	2,86	1,87	1,51	
200—210	12,83	4,5	2,49	1,84	1,38
210—220	30,56	7,9	3,36	2,12	1,57
220—230	55,89 à 25°	18,75	6,03	2,89	1,89
230—240			9,3		
240—250			23,1		

La viscosité de l'huile initiale est comprise entre celle des fractions 200 — 210° et 210 — 220°, dont elle est presque la moyenne arithmétique (voir graphique 1) ce qui prouve que le fractionnement a été bien fait.

Le même graphique permet aussi de se rendre compte que les courbes de viscosité des produits d'hydrogénation du brai tombent rapidement pour une élévation de température assez faible. Cette chute est d'autant plus considérable, que la tempértaure de distillation de l'huile est plus élevée.

GRAPHIQUE II



INDICE DE RÉFRACTION N POUR LES RAIES JAUNE, VERTE ET BLEUE DU MERCURE, EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE λ

A droite : fractions de l'huile d'hydrogénation du brai, 210-240°.

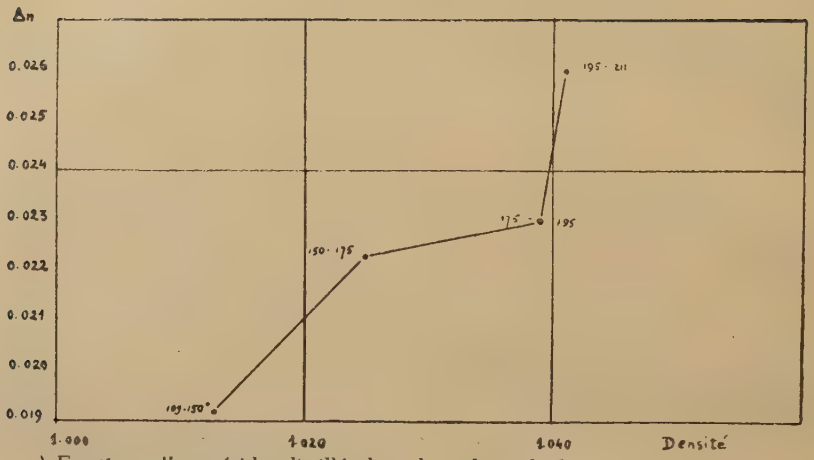
A gauche : huile pour transformateur distillée dans le vide cathodique. (D'après E. Vellinger et N. Orlowski.)

ETUDE DE LA DISPERSION DE L'INDICE DE REFRACTION DANS LE SPECTRE VISIBLE.

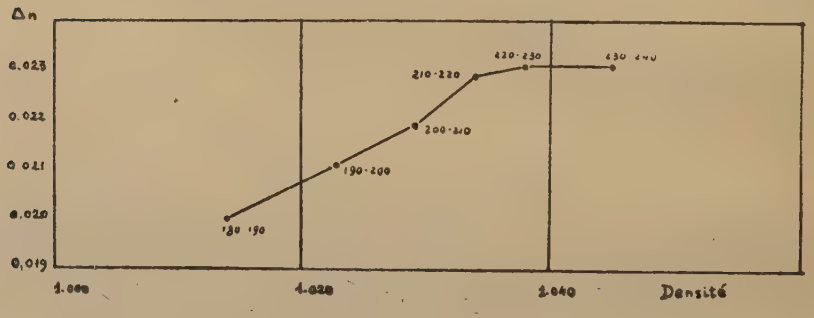
MM. **VELLINGER et ORLOWSKY** ont bien voulu étudier la dispersion de l'indice de réfraction des fractions de l'huile 210—240°.

Les mesures d'indice de réfraction ont été effectuées à l'aide du réfractomètre Pulfrich en employant comme source lumineuse l'arc au mercure. A l'aide d'écrans colorés, on utilise pour les mesures les raies: jaune $\lambda = 578$, verte $\lambda = 546$ et bleue $\lambda = 435$. Les mesures des indices ainsi que les densités ont été effectuées à 19°. En portant en abcisse les longueurs d'onde des raies, et en ordonnées la dispersion $\Delta n = n\ 435 - n\ 578$ on obtient des courbes dont l'allure est la même pour toutes les fractions. (Graphique II). La valeur de la dispersion croît légèrement à mesure que l'on considère des fractions à point d'ébullition plus élevé. Enfin le rapport $\frac{\Delta n}{d}$ est sensiblement constant.

En comparant ces mesures à celles effectuées sur des huiles minérales, on rencontre des différences remarquables; la valeur de la dispersion est beaucoup plus grande, presque le double de celle des huiles minérales. L'augmentation de Δn se manifeste plus sensiblement à mesue que l'on passe à des fractions plus lourdes. Cette augmentation est également anormale pour les huiles de graissage. (voir **VELLINGER et ORLOWSKY** Ann. off. Nat. Comb. Liq. 1930 p. 959/976).



a) Fractions d'un résidu distillé dans le vide cathodique.



b) Fractions de l'huile 210-240°.

LA DISPERSION Δ n EN FONCTION DE LA DENSITÉ, POUR DES HUILES D'HYDROGÉNATION DU BRAI.

HUILE OBTENUE
PAR HYDROGENATION CATALYTIQUE DU BRAI.

Température de distillation vide de la trompe à eau	Indice de réfract. à 19°	Δ n	Constante de Gladstone	D_4^{19}	$\frac{\Delta n}{D}$
180-190°	n_j 1.5632		0.555		
	n_v 5653		0.557		
	n_b 5832	0.0200	0.575	1.014	0.0197
190-200°	n_j 1.5676		0.555		
	n_v 5703		0.557		
	n_b 5887	0.0211	0.575	1.023	0.0206
200-210°	n_j 1.5730		0.557		
	n_v 5759		0.559		
	n_b 5950	0.0219	0.578	1.029	0.0213
210-220°	n_j 1.5786		0.559		
	n_v 5816		0.562		
	n_b 6015	0.0229	0.582	1.034	0.0221
220-230°	n_j 1.5806		0.559		
	n_v 5833		0.562		
	n_b 6037	0.0232	0.882	1.038	0.0223
230-240°	n_j 1.5824		0.557		
	n_v 5851		0.560		
	n_b 6056	0.0231	0.579	1.045	0.0221

Le graphique III représente la variation de la dispersion Δ n en fonction de la densité; l'inflexion brusque de cette courbe au point correspondant à la fraction 210—220° et son allure presque parallèle à l'abcisse est particulièrement frappante: ceci démontre un changement profond dans la constitution chimique des fractions passant au-dessus de 210° par rapport aux premières Le parallèlisme de ce tronçon de courbe montre en plus que ces fractions sont très voisines dans leur constitution chimique. Ces faits sont d'accord avec les résultats que nous avons obtenus et qui sont exposés par la suite.

D'autre part, si l'on porte les indices de réfraction des raies $\lambda = 578$ et $\lambda = 435$ sur un schéma de Darmois on constate nettement l'existence d'une convergence. En choisissant convenablement les échelles respectives pour n et λ on peut mettre en évidence l'existence d'un point de convergence pour les fractions 210—220° 220—230° et 230—240° qui est toutefois différent de celui des trois fractions inférieures. Ces points de convergence ne sont cependant pas bien définis, les droites se coupant sous des angles très petits; néanmoins ceci est d'accord avec la différence de la constitution chimique des trois premières fractions d'une part, et des trois autres d'autre part.

ETUDE POLARIMETRIQUE DES HUILES DE BRAI.

Nous nous sommes servis d'un polarimètre de Jobin et Yvon a monochromateur en quartz de Bruhat. La source lumineuse était une lampe a vapeur de mercure.

Nous avons observé la fraction 190—200° en tubes de 10 cm, la fraction 270—280, en solution dans le benzène (0,5295 gr. dans 5 cc de benzène) en tube de 5 cm.

Nous avons de même examiné une autre fraction de limites d'ébullition 225—265°, en solution saturée dans l'alcool, à 19°, en tube de 20 cm.

Aucune rotation du plan de polarisation n'a été constatée. Les essais nous ont paru concluants, pour permettre d'affirmer l'absence de corps optiquement actifs dans ces produits d'hydrogénation du brai.

ANALYSE ELEMENTAIRE DES FRACTIONS DE L'HUILE 210-240° 1)

Fraction	Poids de substance	CO_2 trouvé	H_2O trouvé	C %	H %	Total	Rapport C.H.
180-190	0.1613	0.5371	0.1430	90,81	9,85	100,66	$C_1 H_{1,30}$
180-190 deshydrogénée	0.1884	0.6408	0.1185	92,76	6,99	99.75	$C_1 H_{1,1}$
190-200	0,1612	0.5320	0.1388	90,01	9,57	99,58	$C_1 H_{1,28}$
190-200 deshydrogénée	0.1683	0,5820	0,0945	94,31	6,24	100,55	$C_1 H_{0,79}$
200-210	0,1467	0.4849	0.1250	91,07	9,47	100,54	$C_1 H_{1,25}$
210-220	0.1573	0,5230	0.1347	90,68	9,51	100,19	$C_1 H_{1,26}$
220-230	0.1729	0.5723	0.1481	90,27	9,52	99,79	$C_1 H_{1,27}$
230-240	0.1636	0.5383	0.1378	89,74	9,36	99,10	$C_1 H_{1,25}$
240-250	0,1348	0.4468	0.1132	90,40	9,33	99,73	$C_1 H_{1,24}$
250-260	0.1310	0.4332	0.1102	90,19	9,35	99,54	$C_1 H_{1,24}$
260-270	0.1486	0.4905	0.1232	90,02	9,21	99,23	$C_1 H_{1,23}$
270-280	0.1088	0.3648	0.0910	91,44	9,28	100,72	$C_1 H_{1,22}$

1) Nous tenons à exprimer ici nos plus vifs remerciements à M. E. Beloff, ancien élève diplômé de l'Ecole nationale du Pétrole, qui nous a obligeamment effectué ces analyses.

Ces résultats mettent en évidence une constance dans la composition des huiles de brai ce qui constitue une nouvelle différence avec les huiles minérales.

Le rapport C/H est notablement inférieur à celui des huiles minérales; ainsi par exemple on a pour une huile de Bacou $C_1 H_{1,91}$ tandis que pour les huiles d'hydrogénation du brai, ce rapport atteint à peine $C_1 H_{1,5}$.

Même pour les fractions qui à température ordinaire sont extrêmement visqueuses, presque solides, comme c'est le cas pour celles passant au-dessus de 250°, l'analyse élémentaire montre qu'elles sont uniquement composées de C. et H. Ce n'est donc pas à des substances oxygénées résineuses que l'on doit attribuer cette viscosité très élevée des fractions supérieures.

Les deux fractions 225-265° et 265-300° ont été utilisées directement sans traitement préalable.

PROPRIETES PHYSIQUES DU RESIDU DE DISTILLATION.

Ce résidu a été soumis à une distillation fractionnée dans le vide cathodique.

Le tableau suivant résume les propriétés des fractions obtenues.

On constatera que ce résidu contient encore une proportion importante de fractions légères. Une seule rectification ne suffit donc pas pour effectuer une séparation correcte.

La distillation dans le vide cathodique n'améliore pas les propriétés des produits que l'on peut en retirer. Ceci tient essentiellement à la stabilité thermique extraordinaire des constituants qui composent ces huiles.

Le seul avantage de la distillation dans un vide très poussé est de permettre la séparation des produits très peu volatils qui ne distillent plus dans le vide de la trompe à eau.

C'est précisément le but que nous voulions atteindre.

La dispersion de ces fractions très lourdes accuse un nouveau changement dans la constitution. (Voir graphique III). La même conclusion peut être tirée de l'observation de la viscosité de ces fractions qui est incomparablement plus élevée que celle des fractions précédentes, malgré que le poids moléculaire n'augmente pas beaucoup.

N° de la fract.	Limites de distil.	Pourcentage en poids	D_4^{20}	Indice de réfraction à 22° [1]	Δn
1	109-150°	27.95	1.0124	R_j 1.5655 R_v 1.5685 R_b 1.5847	0,019
2	150-175°	23,56	1.0249	R_j 1.5742 R_v 1.5777 R_b 1.5965	0.0223
3	175-195°	8,44	1.0396	R_j 1.5830 R_v 1.5865 R_b 1.6060	0.023
4	195-211°	14,23	1.0409	R_j 1.5955 R_v 1.5990 R_b 1.6215	0.026
5	211-260°	5,94	1.0611	R_j 1.6091 R_v 1.6133 R_b 1.6719(?)	0.062
	Résidu	14,28			
	Pertes	5,6			

Consistance, couleur fluorescence	Viscosité Engler [2]
rès fluide, incolore, après huit urs la couleur devient jaune-rangé; en sol. benzénique, fluo-escence: bleue-violette en lu-ière de Wood	$\eta/_{24}{}^{0} = 0{,}36986$ $E_{24}{}^{0} = 5{,}14$; $E_{37}{}^{0} = 2.80$ $E_{61}{}^{0} = 1.55$; $E_{80}{}^{0} = 1.27$
luide, jaune verdâtre clair, la ouleur foncit également, fluo-esc. verte; en sol benzénique et umière de Wood: bleu violette	$\eta_{22}{}^{0} = 2{,}7115$ $E_{22}{}^{0} = 36$; $E_{37}{}^{0} = 10.61$ $E_{61}{}^{0.5} = 2.78$; $E_{82}{}^{0} = 1.67$
Visqueuse, jaune vert plus in-ense, même changement de cou-eur, même fluorescence beau-oup plus prononcée	$\eta_{23}{}^{0} = 33{,}71$ $E_{23}{}^{0} = 542{,}6$; $E_{37}{}^{0} = 73$ $E_{62}{}^{0} = 13$; $E_{80}{}^{0} = 3.78^{2}$
Très visqueuse, vert jaunâtre, hangement de couleur de même ens au contact de l'air, même luorescence plus intense	$E_{42}{}^{0} = 239_{2}$; $E_{61}{}^{0}{}_{5} = 30._{66}$ $E_{80}{}^{0} = 7.87$; $E_{100}{}^{0} = 3{,}14$
Presque solide, en couche mince aune vert, en couche épaisse aune orangé, même changement le couleur, même fluorescence rès intense	
Solide fond à 70-75°, rouge brun n faible épaisseur, cassure con-hoïdale, fluorescence verdâtre, n sol. benzénique fluorescence bleue	

1) Raies du mercure $R_j\ \lambda = 578$; $R_v\ \lambda = 546$; $R_b\ \lambda = 435$.

2) Les viscosités ont été déterminées à l'aide de l'appareil Beaume. On calcule la fluidité, et la viscosité Engler correspondante est donnée par la formule de ROBERT:

$$F = \frac{665}{E - \frac{0{,}864}{E}}$$

En résumé les produits huileux obtenus par hydrogénation catalytique du brai de goudron de houille de haute température, se distinguent des huiles minérales par les points suivants:

1° La densité est notablement plus élevée; elle est supérieure à celle de l'eau.

2° L'indice de réfraction également supérieur à celui des huiles minérales, dépasse 1,55 pour la raie D.

3° La dispersion de l'indice de réfraction pour les raies jaune et bleue du mercure a des valeurs presque doubles de celles des huiles minérales.

4° Constitution chimique beaucoup plus homogène démontrée par la courbe de la dispersion en fonction de la densité et par la convergence des droites d'un schéma de Darmois.

5° Courbes de viscosité caractérisées par une chute brusque de la viscosité pour une faible élévation de température.

6° Rapport C. H. notablement inférieur à celui des huiles minérales.

DEUXIÈME PARTIE

ETUDE CHIMIQUE DES HUILES D'HYDROGENATION DU BRAI

Ayant remarqué que les huiles provenant de l'hydrogénation destructive du brai se laissent facilement déshydrogéner, même en cours de la distillation s'il y reste encore accidentellement de l'hydrure de sodium, et que cette deshydrogénation mène à des produits cristallisés, nous avons pensé que ce serait la voie qui nous permettrait d'élucider leur constitution chimique.

Des substances cristallisées sont en effet plus maniables et se laissent le plus souvent obtenir à un degré de pureté très avancé.

Ce chemin a déjà été tracé par **Hertzenberg** et **Ruhemann** (Ber. 60 1927 p. 889) qui ont déterminé la composition des fractions d'huiles neutres provenant du goudron de lignite par déshydrogénation au soufre et cristallisation fractionnée des carbures aromatiques qui en résultent, respectivement de leurs picrates.

Pendant l'achèvement de cette étude a paru un travail d'**Orlow et Lichatschew** (Ber. 63 1930 p. 2179) sur les produits d'hydrogénation de l'anthracène obtenus par notre méthode (voir **Hugel** conférence loc. cit.) qu'ils ont déshydrogéné suivant **Hertzenberg** et **Ruhemann.**

Il était donc tout indiqué que nous suivions d'abord la voie tracée par nos prédécesseurs en faisant agir le soufre sur nos huiles.

Action du soufre sur les produits d'hydrogénation du brai

On chauffe de l'huile d'après les prescriptions de **Hertzenberg** et **Ruhemann** avec 40 % de fleur de soufre à 180° jusqu'à cessation du dégagement d'hydrogène sulfuré et on élève ensuite la température lentement jusqu'à 240°.

On fait une première distillation dans le vide pour éliminer la majeure partie du soufre et le distillat est soumis à une redistillation sur du sodium métallique. Surtout la première distillation laisse un résidu très important (au moins 33 %), qui a l'aspect d'un brai.

Nous décrivons à titre documentaire la déshydrogénation d'une fraction d'huile passant entre 210 et 215°. De fait un ensemble de fractions passant dans les limites de température de 140 à 215°, a été soumis à la déshydrogénation. Le résultat final a pratiquement toujours été le même: un seul carbure a pu être identifié avec sûreté: le pyrène.

Déshydrogénation d'une fraction d'huile passant entre 210-215°

Nous avons employé 33 gr. d'huile et 15 gr. fleur de soufre. La déshydrogénation a fourni 23 gr. environ d'une huile jaune-clair; distillée deux fois sur du sodium dans le vide de 16,5 m.m. elle avait comme limite d'ébullition 195° et 235°.

Cette huile a été traitée avec une solution alcoolique saturée d'acide picrique à chaud. On obtient un picrate cristallisant en aiguilles rouges, très peu soluble dans l'alcool à froid, qui avant purification avait un point de fusion de 210-214°. Ce picrate, décomposé par l'ammoniaque, fournit un carbure de point de fusion 130-135°. Après plusieurs recristallisations dans l'alcool on obtient une substance de couleur jaune très clair, cristallisée en tablettes rhombiques, homogènes sous le microscope, ayant finalement un point de fusion de 143-144°. Nous avons reconnu dans ce carbure le pyrène; le point de fusion du mélange en parties égales avec du pyrène pur étant monté à 147°.

Après séparation du picrate de pyrène, il reste une partie huileuse qui n'entre plus en réaction avec l'acide picrique.

La déshydrogénation par le soufre, nous a permis d'obtenir et d'identifier avec certitude un seul carbure, le pyrène.

Il nous a paru cependant peu vraisemblable que des fractions passant dans un intervalle aussi grand que celles dont nous nous sommes servis (140°-215°) soient composées uniquement du produit d'hydrogénation de ce seul carbure.

Les rendements en produits déshydrogénés étaient d'autre part faibles; par contre, on obtenait d'importants résidus, constitués d'une masse presque solide, noire, ayant tout à fait l'aspect de l'asphalte.

L'action du soufre sur les carbures constitutifs de nos huiles ne se borne pas uniquement à une déshydrogénation pure et simple, mais donne lieu à des réactions de condensation et de polymérisation des carbures aromatiques issus de la déshydrogénation, p. ex. dans le sens des réactions de condensation que **Friedmann** a étudiées (Ber. 49 1916 p. 277 et 1352) dans des conditions analogues avec des carbures aromatiques. Ces réactions mènent à des produits de poids moléculaires élevés qui restent dans le résidu de la distillation.

C'est pour ces raisons que nous avons renoncé à continuer l'étude des produits d'hydrogénation du brai par cette méthode. Nous avons pensé à une déshydrogénation catalytique; des expériences effectuées au Laboratoire de recherches, ont montré qu'un catalyseur obtenu par réduction d'un mélange en parties égales d'oxydes ferrique et molybdique à une action déshydrogénante très puissante sur la tétraline, laquelle a été transformée quantitativement en naphtaline.

Nous avons fait construire à cet effet un appareil qui nous permettait d'opérer cette déshydrogénation catalytique avec toutes les précautions nécessaires pour éviter la destruction des édifices moléculaires existants dans les produits à étudier.

La déshydrogénation s'effectue en phase vapeur, dans le vide, avec ou sans courant d'hydrogène.

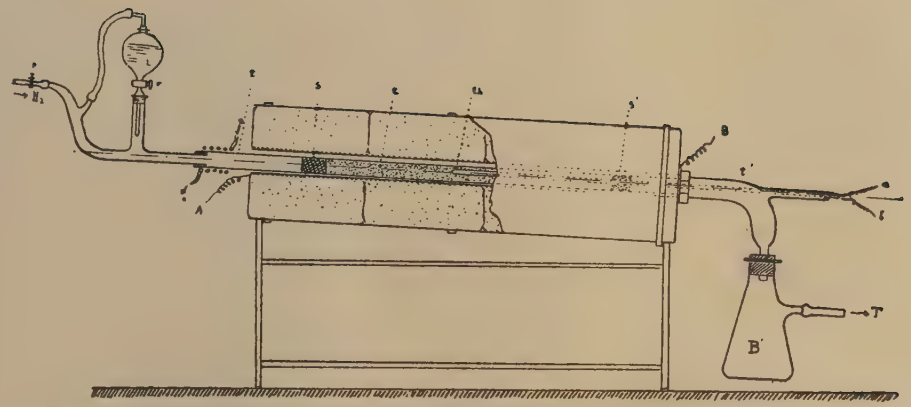


Fig. 1. — Appareil de déshydrogénation catalytique

A.B circuit de chauffage

B' récipient destiné à recueillir les produits sortants

C catalyseur

H_2 courant d'hydrogène

L liquide soumis à la déshydrogénation

S.S' spirales en cuivre maintenant le catalyseur

T canalisation reliant l'appareil à la trompe à eau, manomètre et dispositif pour recueillir les gaz

a.b. circuit du couple thermoélectrique

e e' serpentin en cuivre parcouru par l'eau de refroidissement

p pince de réglage du courant d'hydrogène

r robinet réglant l'introduction du liquide

tt' tube à catalyse

th soudure chaude du couple thermoélectrique

DESCRIPTION DE L'APPAREIL

L'appareillage employé comprenait essentiellement un tube à catalyse tt' en fer, de 25 m.m. de diamètre et de 1 mètre de longueur totale (de t en t').

A l'intérieur de ce tube se trouve le catalyseur C, réparti sur une longueur de 450 m.m. environ maintenu de part et d'autre par des spirales en toile de cuivre ss'. Dans la masse du catalyseur, suivant l'axe du tube, et arrivant jusqu'au milieu de celui-ci, se trouve un tube en verre th, qui protège la soudure chaude d'un couple thermo-électrique (fer-constantan) dans le circuit a.b. duquel se trouve un microampèremètre par les indications duquel, et grâce à un étalonnage préalable, on mesurait la température.

Le tube traverse un four électrique ayant un enroulement de fil R.N.C.2, qui forme le circuit A.B avec un ampèremètre et les résistances nécessaires au réglage de la température.

Le liquide à déshydrogéner est contenu dans un tube à brôme L; la vitesse d'introduction est réglée à l'aide du robinet r. Ce tube à brôme est adapté au moyen d'un rodage à un tube de verre en T, dont l'une des branches est recourbée en S. La branche droite de ce tube est fixée par un bouchon en liège à l'extrémité t du tube en fer, extrémité qui est refroidie par une circulation d'eau dans un serpentin en cuivre cc'. A l'extrémité recourbée se trouve adapté un tube en caoutchouc serré par une pince de Mohr à vis p. par lequel on peut faire arriver le courant d'hydrogène purifié au préalable, courant que l'on peut régler à l'aide de cette pince.

L'extrémité t' du tube en fer, recourbée vers le bas, s'adapte au moyen d'un bouchon en caoutchouc à un récipient B' où s'accumulent les produits de la déshydrogénation. Ce récipient

comporte une tubulure latérale par laquelle on fait le vide. (On obtient facilement 25 m.m. de Hg.).

L'hydrogène employé était fourni par une bombe et purifié par passage dans un premier laveur à l'acide sulfurique, un tube en fer rempli de tournure de cuivre chauffé électriquement à 600° environ, un laveur contenant une solution d'acide pyrogallique dans la lessive de potasse, enfin un dernier laveur à l'acide sulfurique; le gaz traversait encore un flacon de Woolf muni d'un tube de sûreté au mercure, avant d'arriver à l'appareil.

L'appareil comportait un dispositif permettant la prise des gaz éventuellement formés pendant la déshydrogénation. Ce dispositif consistait simplement en un robinet à 3 voies, dont une des branches était fixée au flacon de garde, la deuxième à la tubulure du récipient R par un caoutchouc à vide, enfin à la troisième branche on adaptait la burette à mercure, dans laquelle on recueillait le gaz, par l'effet d'une dénivellation supérieure au vide régnant dans l'appareil.

Le liquide à déshydrogéner, arrivant à l'extrémité t du tube en fer, se vaporise pendant qu'il traverse la partie vide de ce tube sous l'effet de la température et du vide qui règne dans l'appareil. Le courant d'hydrogène sert à entraîner les vapeurs sur le catalyseur.

Des essais préliminaires ont permis de fixer les conditions optimum pour la déshydrogénation catalytique.

Celles-ci se résument de la manière suivante:

1° La meilleure température de réduction du catalyseur est de 450°.

2° La température de déshydrogénation est 450° également.

3° La pression de l'atmosphère d'hydrogène est de 50 m.m.

4° La vitesse d'introduction est environ la moitié du poids du catalyseur par heure pour les huiles légères, pour les huiles lourdes beaucoup moins.

Des analyses fréquentes ont permis de constater qu'il n'y avait pas encore formation de méthane dans ces conditions: il n'y

a donc pas de craquage et la seule réaction est bien une déshydrogénation.

Les rendements en produits de déshydrogénation sont cependant loin d'être quantitatifs.

La plus grande partie des pertes sont dues aux manipulations, l'huile étant assez visqueuse.

Nous avons également observé que le catalyseur retenait une certaine quantité d'huile, ce qui le rendait inactif au bout d'un certain temps. En effet nous avons pu remarquer qu'il fallait introduire une quantité relativement considérable de liquide dans le tube, avant que la première goutte du produit déshydrogéné ne tombe dans le récipient destiné à le recueillir.

Cette quantité varie selon les qualités de l'huile, elle est plus considérable pour les fractions lourdes et visqueuses.

La déshydrogénation n'est pas complète par un seul passage. Il est même nécessaire d'effectuer 4 ou 5 passages consécutifs. Les produits de déshydrogénation sont chaque fois filtrés pour séparer les produits solides cristallisés du liquide.

Même après un essorage très soigneux, les cristaux retiennent environ 50 % d'huile que nous séparions dans le premier essai en soumettant le produit filtré à de très fortes pressions (150 kgs) au moyen d une presse hydraulique. L'huile d'imbibition était perdue dans ces conditions.

Nous nous sommes alors aperçu que l'huile est miscible dans toutes les proportions dans l'hexane n., tandis que les carbures solides y sont très peu solubles.

On mélange donc les produits de déshydrogénation avec une quantité suffisante d'hexane pour abaisser la viscosité de l'huile, afin d'obtenir un liquide rapidement filtrable. Les cristaux étaient lavés ensuite avec de l'hexane.

Les différents liquides filtrés réunis, on chasse l'hexane par évaporation dans le vide.

Les pertes sont ainsi réduites à un minimum; mais elles sont toutefois encore de l'ordre de 20 %.

En résumé la déshydrogénation catalytique des huiles obtenues par hydrogénation du brai, offre sur la méthode au soufre l'avantage de ne pas être accompagnée de réactions secondaires (condensation et formation de résidu asphaltique) et de fournir des carbures solides facilement séparables du produit huileux resté inaltéré, par simple filtration.

Ainsi que nous le verrons par la suite, les carbures isolés sont également beaucoup plus nombreux que dans le cas de la déshydrogénation au soufre.

LE TRAITEMENT DES PRODUITS DE LA DESHYDROGENATION CATALYTIQUE

Le tableau ci-joint résume le résultat des différents passages sur le catalyseur déshydrogénant, de la fraction 190-200°.

On s'aperçoit que le produit solide séparé dans les opérations successives s'obtient d'abord en quantité relativement faible pour augmenter brusquement après le dernier passage. Toujours est-il que l'on ne sépare ainsi pas plus de 20 à 25 % de cristaux. Le liquide en est tout naturellement saturé et même sursaturé, parce qu'après un repos prolongé il dépose encore des substances cristallisées. Par traitement à l'acide picrique on en retire davantage, de sorte que le liquide se réduit notablement. Les carbures aromatiques solides sont solubles en toutes proportions dans ce liquide et il n'en faut pas beaucoup plus de dix p. 100 pour empêcher la cristallisation. De fait, après quatre passages le liquide ne change plus, et il est certainement complètement déshydrogéné. A côté de carbures cristallisés, la déshydrogénation donne donc des carbures liquides qui sont toutefois également de nature aromatique polycyclique, à en juger d'après la densité et leurs autres propriétés.

La qualité des cristaux obtenus aux différents passages varie également; c'est du moins ce que l'on peut déduire de la variation du point de fusion. Nous nous sommes demandés s'il ne fallait pas envisager une déshydrogénation catalytique sélective mais, réflexion faite, c'est tout de même peu probable. On remarquera que les points de fusion des solides sont régulièrement décroissants. En règle générale on peut admettre que les substances à haut point de fusion ont le poids moléculaire le plus élevé et la solubilité la plus faible.

Cette différenciation des produits n'est donc basée que sur une différence de solubilité des produits de déshydrogénation dans le milieu huileux. Mais la séparation est très mauvaise, parce que l'on trouve dans ces différentes fractions de corps solides provenant de la déshydrogénation d'une même huile, les mêmes carbures, mais en proportions différentes.

Il n'y a donc aucun inconvénient à les mélanger et à faire leur étude simultanément.

Dans cette considération il n'y a aucune contradiction avec le fait que nous avons mentionné, d'après lequel les carbures cristallisés sont peu solubles dans l'hexane. Nous ajoutions seulement un peu d'hexane pour diminuer la viscosité suffisamment et assurer une bonne filtration. La présence de produits huileux modifie en outre si complètement la solubilité des carbures aromatiques, qu'il ne faut pas songer à vouloir faire une séparation basée sur des différences de solubilité.

DESHYDROGENATION DE LA FRACTION 190-200°

	1er passage	2e passage	3e passage	4e passage
Solide				
Couleur	jaune vert	jaune	jaune	jaune-brun
Point de fusion	180/189°	159/168°	150-157°	90-100°
Quantité % par rapport au produit de passage	1 3/4%	3,3%	1,5%	15%
Liquide initial				
D_4^{20}	1.0194	1.0870	1.1022	1.0793 *)
visc. 20°	6,1	7,5	7,3	
35°	2,9	3,0	2.9	
50°	1,9	1,8	1,7	

* Cette densité est celle du liquide restant après séparation des carbures contenus en dissolution, par traitement à l'acide picrique.

La cristallisation fractionnée

Nous avons essayé de séparer les divers individus chimiques par cristallisation fractionnée. Comme solvants on peut envisager surtout l'usage du benzène, de l'alcool, de l'acide acétique cristallisable, ou des mélanges, comme p. ex. de benzène et d'alcool.

Si l'on observe sous le microscope ce qui a cristallisé, on lui trouve un aspect tout à fait homogène. En évaporant les eaux-

mères partiellement pour les faire cristalliser de nouveau, on retrouve en général la même forme cristalline qu'auparavant.

Les cas sont relativement rares où l'on voit apparaître de nouvelles formes cristallines.

La séparation des carbures par cristallisation ne semble donc pas facile.

Nous avons finalement adopté le schéma de cristallisation suivant, compréhensible sans autre explication.

Le résultat de cette cristallisation fractionnée est une série de produits I→V. Seuls les produits I et V comprenant d'une part le carbure le moins soluble et, d'autre part, le plus facilement soluble, peuvent être considérés comme assez purs. Le produit I a le point de fusion le plus élevé, V le plus bas. Les autres représentent des mélanges à points de fusions intermédiaires.

Nous avons essayé de parfaire l'œuvre de la cristallisation en préparant les picrates de ces carbures suivant l'exemple de Herzenberg et Ruhemann. Cette méthode n'a qu'une application restreinte dans notre cas. Ces mélanges complexes de carbures ne se laissent pas séparer au moyen de picrates parce qu'ils forment à côté de picrates très stables, d'autres qui se décomposent déjà par lavage à l'alcool ou au benzène. Certains carbures enfin n'en donnent pas du tout et restent par la suite dans les eaux-mères saturées d'acide picrique, d'où il n'est pas toujours facile de les récupérer, surtout s'ils s'y trouvent en petites quantités.

Lorsque la cristallisation n'a plus aucun effet sur la purification d'un carbure déjà assez pur même en changeant de solvant, la transformation en picrate, s'il en donne, et la recristallisation du picrate peuvent amener une amélioration.

Les produits I→V ont alors été examinés au point de vue couleur de leur dissolution dans l'acide sulfurique concentré. Les carbures aromatiques donnent avec l'acide sulfurique concentré des colorations très caractéristiques (coloration due à la présence de traces de produits nitreux dans l'acide).

Les fractions donnant la même coloration ont été réunies et soumises à une oxydation par l'acide chromique en milieu d'acide acétique cristallisable. L'oxydation des carbures aromatiques mène à des cétones, des quinones ou à des acides cétone-carboxyliques. La différence des propriétés est plus prononcée pour les produits d'oxydation que pour les carbures dont ils dérivent. La séparation en est par conséquent facilitée.

Nous avons également constaté qu'il y a une très grande différence dans l'oxydabilité des différents carbures; ainsi il arrivait

très souvent que certains d'entre eux restaient inaltérés, tandis que d'autres étaient oxydés. Cette différence d'oxydabilité constitue une excellente méthode de séparation.

La cristallisation mise à part, on dispose encore d'une autre méthode pour séparer les produits d'oxydation.

Toutes les quinones sont en général cuvables, c'est-à-dire qu'elles donnent par réduction un milieu alcalin avec de l'hydrosulfite une solution qui est très souvent caractérisée par une coloration intense. Les produits non cuvables sont séparés par filtration. De la cuve de réduction on régénère la quinone par oxydation avec un courant d'air.

Ces divers procédés, utilisés successivement, nous ont conduit presque toujours au but.

Le traitement des produits liquides

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, ces produits sont constitués en majeure partie par des carbures solides dont la cristallisation est empêchée par une quantité relativement faible de substance non cristallisable à la température ordinaire.

Nous les avons traités avec une solution alcoolique saturée d'acide picrique, ce qui nous donnait une cristallisation abondante de picrate.

Le traitement de ces picrates et des carbures que l'on peut en retirer est en tout point analogue à celui que nous avons décrit pour les produits solides.

Des eaux-mères on retire alors une huile qui ne se solidifie pas et qui ne donne plus de picrates. Elle ne se laisse donc pas transformer en produits solides sans intervention chimique.

Nous avons fait des sulfonations suivies de cristallisations fractionnées des sulfonates de calcium ou de potassium.

La régénération des carbures par hydrolyse à température élevée et sous pression (dans un tube Carius) ne se fait en général pas avec de bons rendements.

Nous avons tout lieu de supposer que cette réaction est accompagnée de différents processus secondaires. Ces composés huileux sont en effet vraisemblablement des dérivés alcoylés de carbures aromatiques polycycliques. L'acide sulfurique provoque alors à côté d'une hydrolyse une alcoylation et une polyalcoylation partielle, ce qui a déjà été signalé dans plusieurs cas.

En général nous n'avons pas pu obtenir des carbures bien définis d'après cette méthode.

L'oxydation non plus n'a pas donné de résultats pratiques. Elle est très difficile. En milieu acétique-chromique elle est incomplète. Le mélange sulfochromique, sulfone de préférence. L'acide sulfurique dilué additionné d'acide chromique provoque la formation de produits d'oxydation colorés mais résineux qui résistent à toute cristallisation. Le permanganate alcalin n'attaque presque pas. Le permanganate acide va trop loin et brûle la substance complètement. Il reste là une lacune très sérieuse dans nos recherches.

ETUDE DES DIFFERENTES FRACTIONS D'HUILE

FRACTION 180-190°

Les produits solides de la déshydrogénation catalytique ont été séparés par cristallisation fractionnée dans un mélange d'alcool et de benzène suivant le schéma indiqué, en cinq groupes qui étaient caractérisés par les points de fusion suivants:

Groupe	I	Point de fusion	200-205°
,,	II	,, ,, ,,	178-180°
,,	III	,, ,, ,,	190-192°
,,	IV	,, ,, ,,	182-184°
,,	V	,, ,, ,,	138-140°

Groupe I — Point de fusion 200-250°

Propriétés. Substance fortement colorée en jaune, cristallisée en petites lamelles qui, observées au microscope, ne présentent pas de forme définie, mais paraissent incolores. La coloration jaune est vraisemblablement due à une impureté.

Le produit est sublimable en paillettes jaunâtres avec formation d'un dépôt brun important. Température de fusion du produit sublimé: 208-210°.

Un mélange en parties égales avec de l'anthracène pur fond à 213-214°.

Le produit, soluble dans l'acide sulfurique concentré à froid, présente une coloration jaune intense qui devient verdâtre à chaud.

Poids moléculaire moyen 218.

Oxydation. 1 gr. 17 de la substance ont été dissous dans 50 cm^3 d'acide acétique cristallisable, au bain-marie. A cette

solution chauffée on ajoute, goutte à goutte, en l'espace de 30 minutes, 1 gr. 95 de bichromate de sodium également en solution dans l'acide acétique; on continue à chauffer encore pendant 30 minutes en agitant fréquemment; la solution devient vert foncé

De cette solution refroidie le produit d'oxydation cristallise en très belles aiguilles jaunes que l'on sépare, essore, lave à l'eau distillée, puis à l'alcool et sèche à l'étuve à 80-90°.

On obtient ainsi une substance qui possède les caractères suivants: Insoluble dans l'alcool à froid, difficilement soluble à chaud. Soluble dans l'acide acétique glacial et dans le benzène à chaud, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans la potasse caustique à chaud. Facilement subimable en aiguilles jaunes, ne laisse qu'un très léger résidu noirâtre. Soluble dans l'acide sulfurique concentré à froid avec coloration jaune intense qui ne change pas à chaud.

A une solution alcoolique du produit, on ajoute de la potasse caustique, on chauffe à ébullition, puis laisse tomber dans le liquide de l'hydrosulfite de sodium pulvérisé. Coloration rouge-vineux très intense; par agitation à l'air la couleur disparaît et le produit initial précipite.

F 268-269°.

Ce produit est de l'anthraquinone très pure. Un mélange en parties égales avec de l'anthraquinone ne donne pas de dépression du point de fusion.

La solution acétique restante est diluée avec 5 fois son volume d'eau. Il précipite un produit jaune-orangé, lequel est essoré, lavé à l'eau, séché à l'air et à l'étuve à 100°.

Ce produit possède les caractères de l'anthraquinone décrite, mais elle paraît être souillée par une autre substance, ce qui est démontré par le fait que le résidu noirâtre de la sublimation est plus important et que la coloration dans l'acide sulfurique concentré n'est pas aussi pure.

Ce produit a été purifié à deux reprises par traitement avec une solution aqueuse de potasse caustique à chaud. On sépare le résidu insoluble et après une ou deux recristallisations dans un mélange benzène-alcool, il se présente sous forme d'aiguilles jaunes-clair fondant à 265° et ne donnant pas de dépression en mélange avec de l'anthraquinone pure.

La solution potassique diluée par de l'eau laisse précipiter encore une partie de l'anthraquinone dissoute; on fait passer un courant d'air pendant quelque temps et sépare ainsi une nouvelle quantité d'anthraquinone qu'il est facile d'identifier .

La solution alcaline est neutralisée par l'acide chlorhydrique et soumise à une extraction au benzène; le benzène évaporé laisse un très faible dépôt huileux rouge.

Groupe III. Point de fusion 190-192°

Propriétés. — Ce produit se présente sous forme de lamelles jaunes, cristallines, qui se subliment en donnant des paillettes blanches de point de fusion 205°.

La solution dans l'acide sulfurique concentré est jaune et devient verte à chaud.

Poids moléculaire: 216.

C'est de l'anthracène qui a été identifié par le point de fusion de son mélange avec de l'anthracène pur (207-210°) et par oxydation en anthraquinone.

On constate la présence du carbure déjà signalé dans le groupe I, et qui donne comme produit d'oxydation un acide rouge. Il pourrait être soit un produit d'oxydation du tetraméthylpicène soit, ce qui est plus vraisemblable, du chrysène.

Groupe II. Point de fusion 178-180°
Groupe IV. Point de fusion 182-184°

Ces deux produits présentent les mêmes caractères que les deux fractions précédentes. La coloration verte qui apparaît par chauffage de la solution du carbure dans l'acide sulfurique concentré est toutefois plus intense. Point de fusion du mélange en parties égales avec l'anthracène pur: 202-203°.

L'oxydation chromique permet d'isoler de l'anthraquinone à côté de cet acide rouge, mentionné plus haut.

Groupe V. Point de fusion 138-140°

Propriétés: Cette substance qui cristallise en paillettes incolores et se sublime également en paillettes, est soluble dans l'acide sulfurique concentré avec coloration jaune à froid, vert intense à chaud. En chauffant plus haut la couleur devient plus foncée il y a apparition d'une fluorescence bleu-violette.

Les solutions acétique, benzénique ou alcoolique possèdent une fluorescence bleu-violacée. Comparée en lumière ultraviolette à celle de l'anthracène, elle est très ressemblante, celle de l'anthracène étant toutefois plus violacée.

Traitée par l'acide picrique en solution alcoolique, elle donne un picrate rouge, cristallisé en aiguilles qui semblent être homogènes sous le microscope. Ce picrate est instantanément décomposable par l'alcool; à l'état brut, il fond à 120° environ; sa recristallisation dans le benzène élève son point de fusion à 130°.

Le poids moléculaire a été déterminé par l'abaissement du point se fusion du camphre (microméthode de Rast):

0,0079 gr. substance 0.1066 gr. camphre
$\Delta t = 12°5$ M = 237
0.0093 gr. substance 0.0909 gr. camphre
$\Delta t = 17°$ M = 241.

Calculé pour C_{18} H_{12} M = 228.

Une partie de la substance a été oxydée par le bichromate de sodium en solution acétique. On obtient un produit jaune sublimable en aiguilles de même couleur, fondant de 145° à 150° à l'état brut. Recristallisé dans l'alcool, il fond à 163°-164°.

La solution alcoolique de ce produit additionnée d'une goutte de potasse caustique en solution aqueuse et réduite par l'hydrosulfite de sodium à chaud, donne une coloration rouge vineux, pareille à celle de l'anthraquinone.

Par agitation à l'air, la couleur disparaît et la substance précipite en aiguilles jaunes.

Ces propriétés sont concordantes avec celles indiquées dans la littérature pour la naphtanthracène (Isochrysène) F : 141°. Le picrate cristallise en aiguilles rouges fondant à 133° et décomposables par l'alcool; naphtanthraquinone F: 168°.

La faible quantité de substance sur laquelle ont porté nos observations ne nous a pas permis de poursuivre la purification; nous pouvons toutefois considérer l'identification comme certaine.

Reste liquide de la déshydrogénation

Huile brun-rougeâtre $D_4^{20} = 1.0906$ $n^{20} = 1.5720$ (Refr. Abbe).

Composition élémentaire C: 92.76% H: 6.99%.

Une dissolution de 12 gr. de cette huile dans de l'alcool bouillant traitée par de l'acide picrique, donne par refroidissement une bouillie cristalline d'aiguilles, rouges homogènes sous le microscope. On a obtenu 11 gr. de picrate recristallisé dans l'alcool, ayant un point de fusion de 214-215°.

Par décomposition de ce picrate avec de l'eau ammoniacale au bain-marie et extraction à l'éther, on obtient un carbure fondant à 138°-140°, cristallisant en tablettes jaunâtres. Après deux recristallisations dans l'alcool le point de fusion s'élève à 145-146°.

Ce carbure ainsi purifié est retransformé en picrate, qui montre cette fois un point de fusion de 218-219°. Il est facile de reconnaître le picrate très caractéristique du pyrène.

Les eaux-mères alcooliques de recristallisation du picrate brut ont été concentrées et le résidu recristallisé plusieurs fois dans le benzène. On sépare ainsi un autre picrate également rouge, cristallisé en aiguilles, fondant à 120°.

Par décomposition de ce picrate, on obtient un carbure à point de fusion 137°-138°, qui est le naphtanthracène que nous avions identifié dans la même fraction.

Finalement, il reste une quantité si peu importante d'huile que nous n'avons pas pu pousser plus loin ces investigations.

En résumé, la deshydrogénation de la fraction 180-190 nous a permis d'identifier les carbures suivants:

1° Chrysène	C_{18} H_{12} F: 250°	relativement peu	
2° Anthracène	C_{14} H_{10} F: 217°	constituent la majeure	
3° Naphtanthracène	C_{18} H_{12} F: 141°	partie	
4° Pyrène	C_{16} H_{10} F: 150°	en quantité appréciable mais moins que les deux précédents.	

Le chrysène a été isolé des produits de déshydrogénation au cours des essais de séparation par cristallisation fractionnée.

FRACTION 190-200°.

Sept groupes de cristaux ont été séparés par cristallisation fractionnée des produits solides de la déshydrogénation.

Groupe	1	245-246°
,,	2	233-237°
,,	3	190-210°
,,	4	190-193°
,,	5	154-182°
,,	6	105-108°
,,	7	93- 95°

Groupe I F: 245-246°

Propriétés: Produit de couleur jaune-or. Cristallise en lamelles assez homogènes, de forme rhombique. Sous le microscope on peut se rendre compte que la couleur est due à une impureté. Le produit est difficilement soluble dans le benzène et dans l'acide acétique cristallisable, même à chaud; très peu soluble dans l'alcool et l'éther. Il se sublime en paillettes blanches; F: 248° Il est insoluble dans l'acide sulfurique concentré froid, en chauffant légèrement l'acide prend une teinte jaune, puis bleue intense lorsque le carbure est dissous.

Le poids moléculaire a été déterminé par l'abaissement du point de congélation de la naphtaline (semi-microméthode de E. Fromm et A. Friedlich Zeitschr. f. Angew. Chem. 1926.885).

0.0428 gr. substance	3.9700 gr. naphtaline
$\Delta t = 0°,33$	M = 225,4
$\Delta t = 0°,32$	M = 232,4
Calculé pour C_{18} H_{12}	M = 228

Préparation et propriétés du picrate. A une dissolution de la substance dans de l'alcool à ébullition, on ajoute un excès de solution alcoolique d'acide picrique saturée à chaud et abandonne au refroidissement pendant 24 heures. Il cristallise un picrate qui se présente en longues aiguilles rouges brillantes, homogènes sous le microscope. Ce picrate est instantanément décomposable par l'alcool, l'éther ou l'eau, ce qui empêche sa purification en vue de prendre son point de fusion.

Le picrate a été décomposé par l'éther à froid et le produit obtenu lavé à l'éther et l'alcool jusqu'à ce que le liquide de lavage soit incolore. On obtient ainsi un carbure blanc argenté cristallisé en tablettes rhombiques, homogène sous le microscope; F: 248-248°5.

Nous avons également obtenu ce carbure pur par une autre méthode; la cristallisation en milieu oxydant. A cet effet, nous avons dissous à ébullition une partie de la substance dans l'acide acétique cristallisable et dans cette solution, maintenue chaude au bain-marie, on introduit, goutte à goutte, en 30 minutes environ, une solution de bichromate de sodium dans l'acide acétique. Par refroidissement de la solution qui a pris une teinte verdâtre, on obtient le carbure cristallisé, en feuillets légèrement colorés en rouge F. 247-248°. Une nouvelle cristallisation sans l'acide acétique ou le benzène donne le carbure pur sous forme de feuillets blancs nacrés. F. 248-248°5.

Nous avons ainsi identifié le chrysène. Son spectre d'absorption dans l'ultraviolet que nous avons également étudié, correspond à celui du chrysène pur (**Baly et Tuck,** Journ. of. Chem Soc. 1908.93 II 1902), mais nous avons observé en plus une série de bandes fines, analogues à celles du pyrène que cet auteur ne mentionne pas.

Groupe II. F. 233-237°.

Propriétés de la substance: Produit coloré en jaune. Cristallise dans l'acide acétique sous forme de lamelles qui paraissent incolores sous le microscope. La couleur jaune est vraisemblablement due à une impureté. Sublimable en laissant un résidu brun foncé.

Dans l'acide sulfurique concentré, une partie du produit est soluble, à froid, avec coloration jaune; à chaud la substance se dissout entièrement et la couleur passe au vert très foncé.

Poids moléculaire moyen 217.6

L'oxydation sélective par l'acide chromique en milieu acide acétique cristallisable donne encore du chrysène pur F: 247-248°5.

Poids moléculaire (déterminé par l'abaissement du point de fusion du camphre):

0.0084 gr. substance	0.0816 gr. camphre
$\Delta t = 18°7$	$M = 220$

La solution acétique est diluée, après séparation du chrysène, avec 5 fois son volume d'eau. Il précipite un produit de couleur jaune-brunâtre en très faible quantité. Ce produit est difficilement soluble dans l'alcool, il se dissout dans l'acide sulfurique concentré froid avec une coloration jaune intense qui passe au vert à chaud. Sa solution alcoolique alcalinisée par la potasse et réduite par l'hydrosulfite de sodium, donne une coloraton rouge intense qui disparaît par agitation à l'air. Il se sublime en aiguilles jaunes en laissant un dépôt brun-noir abondant.

Nous avons essayé de purifier ce produit par oxydation de la cuve alcaline rouge. Nous avons obtenu de cette façon un produit jaune qui a été recristallisé deux fois dans l'alcool; son point de fusion est finalement de 215°.

En raison de la faible quantité de substance, nous n'avons pas poussé la purification plus loin, mais les caractères mentionnés nous permettent d'avancer qu'il s'agit d'un produit d'oxy-

dation de l'anthracène ou d'un de ses dérivés métylés probablement du 2.6 diméthyle-anthracène (2.6 diméthyl anthraquinone aiguilles jaunes de l'alcool F. 236°).

Groupe III F. 190-210°.

Propriétés. Produit légèrement coloré en jaune cristallisant dans l'acide acétique glacial en lamelles. Sublimable en paillettes blanches; avec l'acide sulfurique concentré, il donne une coloration jaune à froid et qui devient verdâtre puis brun très foncé à chaud.

Poids moléculaire moyen 218.

Oxydation. Une certaine quantité de ce produit est oxydée selon la méthode déjà décrite. On obtient de cette façon deux substances.

La première, qui est insoluble à froid dans l'acide sulfurique concentré, s'y dissoit à chaud avec une coloration bleue intense et fond à 247-248° après trois recristallisations dans l'acide acétique, l'alcool et le benzène.

Le poids moléculaire est déterminé par l'abaissement du point de fusion du camphre:

0,0100 gr. substance	0.1644 gr. camphre
$\Delta t = 9°$	M = 218,9

Son mélange en parties égales avec du chrysène pur ne donne pas de dépression du point de fusion. On est donc en présence du chrysène.

La seconde substance, qui est un produit jaune-orangé résineux, fondant à 130°, est une anthraquinone, qu'il est aisé de reconnaître par la coloration rouge vineux, que l'on obtient par réduction de sa solution alcoolique alcalinisée, par l'hydrosulfite de sodium.

Il n'est pas possible de purifier cette substance par simple cristallisation. Nous l'avons traitée à chaud avec une solution

aqueuse de potasse caustique et réduite par l'hydrosulfite, à ébullition. On filtre rapidement la solution rouge et, après refroidissecent, on précipite la quinone en y faisant passer un courant d'air On sépare par filtration, lave à l'eau pour éliminer l'alcali et sèche à l'air puis à l'étuve. On obtient une substance jaune clair qui fond à 160-162°; par recristallisation dans l'alcool son point de fusion n'est pas changé. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré froid avec coloration jaune rougeâtre.

Le mélange en parties égales avec l'anthraquinone F: 277°) fond à 260°.

C'est donc une anthraquinone méthylée.

Groupe IV. Point de Fusion 190-193°.

Cette substance a été soumise à une cristallisation oxydante dans l'acide acétique glacial en ajoutant 1/4 de la quantité théorique de bichromate de sodium nécessaire pour oxyder le carbure considéré comme dérivé diméthylé de l'anthracène.

Par refroidissement de la solution acétique on obtient une substance blanche, cristallisée en tablettes, sublimable en paillettes à fluorescence bleu-verte. F: 197-200°. Recristallisée de l'alcool elle fond à 202-203° et se présente en tablettes blanches nacrées Elle se dissout dans l'acide sulfurique à froid avec coloration jaune qui devient jaune verdâtre à chaud. Sa solution alcoolique alcalinisée ne réagit pas avec l'hydrosulfite de sodium.

C'est incontestablement le carbure non attaqué et purifié

Un mélange en parties égales avec de l'anthracène donne une dépression très nette du point de fusion.

C'est vraisemblablement un dimethylanthracène (peut-être identique avec le diméthylanthracène de Louise F: 218-219, quinone, F: 170°).

Groupe V. Point de Fusion 159-182°.

Une nouvelle cristallisation de l'acide acétique glacial sépare un peu de chrysène d'un mélange de carbures fondant à 160-165° Une certaine quantité de celui-ci est oxydée. La totalité des produits d'oxydation est précipitée par l'eau, puis on fait la cuve pour séparer les parties insolubles. La cuve est rouge vineux, d'où l'on peut conclure à la présence d'anthraquinones. L'oxydation de la cuve à l'air donne une substance qui cristallise dans un mélange de benzène et d'alcool en longues aiguilles jaune-clair qui fondent à 270-272°. C'est bien de l'anthraquinone.

Le produit d'oxydation insoluble dans la cuve est une substance brune, amorphe, qui se dissout dans l'acide sulfurique concentré froid avec une coloration brun-rouge sale et une forte fluorescence verte. Il est difficilement soluble dans l'alcool, qu'il colore en jaune; une goutte de solution de potasse aqueuse fait apparaître immédiatement une forte coloration rouge; par réduction à l'hydrosulfite il n'y a aucun changement de coloration. Par chauffage en tube ouvert, il distille un liquide rouge ne se solidifiant pas complètement, tandis qu'il reste un résidu brun-rouge abondant; le point de fusion de ce produit distillé est de 100-105°. alors que celui du produit d'oxydation initial est de 145-155° Avant de fondre, la substance se colore fortement en rouge.

Groupe VI. Point de Fusion 105-108°.

Propriétés. Cristallise assez bien dans l'acide acétique; sous le microscope on distingue des cristaux rhombiques bien formés. Se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec légère coloration jaune à froid, vert foncée et fluorescence bleue à chaud. En solution il possède la même fluorescence.

Par cristallisation dans l'acide acétique on sépare une petite quantité d'une substance blanche, cristallisée en tablettes fondant à 195-197°, sublimable en tablettes blanches à fluorescence bleue,

soluble dans l'acide sulfurique concentré froid avec coloration jaune qui devient légèrement rougeâtre à chaud. Un mélange en parties égales avec l'anthracène ne donne pas de dépression du point de fusion.

La majeure partie de ce groupe est constituée par un carbure à point de fusion 140-143°, lequel, après une recristallisation de l'alcool, fond à 146-147°; c'est du pyrène identifié par son picrate caractéristique et le point de fusion de son mélange avec du pyrène pur. Il est coloré en jaune-vert.

Il reste finalement une substance cristallisant en tablettes, ayant un point de fusion de 84-86° et qui a été réunie au groupe VII, celui-ci ayant les mêmes caractères.

Groupe VII. Point de fusion 93-95°.

Propriétés. Cette substance cristallise dans l'acide acétique en tablettes solubles dans l'acide sulfurique avec une coloration jaune à froid, vert foncée et fluorescence bleue à chaud.

Poids moléculaire moyen 206,8.

Nous avons essayé, sans résultat, d'opérer une certaine séparation par cristallisation fractionnée dans divers solvants.

Pensant qu'il serait plus facile d'opérer la séparation des constituants de cette fraction en les transformant en picrates, nous avons fait une précipitation fractionnée de ceux-ci par l'acide picrique, à froid.

A une solution de cette substance dans de l'alcool, on ajoute par petites portions une solution saturée d'acide picrique. On filtre chaque fois le picrate qui précipite aussitôt, on le lave à l'alcool froid et prend son point de fusion. Le liquide de lavage est réuni à la solution mère, qui subit une concentration avant d'effectuer une nouvelle précipitation. On obtient ainsi une série de fractions qui ont les points de fusion suivants:

Fractions de picrate cristallisé en aiguilles rouges.

Point de fusion:	1) 218—220°	2) 214—217
	3) 210—212°	4) 209—210°
	5) 200—205°	6) 185—200°

Nous avons décomposé séparément ces diverses fractions de picrate, et obtenu les carbures suivants:

Picrates 1 et 2. Carbure cristallisé en tablettes rhombiques F. 147—148°; identique au pyrène.

Picrates 3 et 4. Carbure de même forme cristalline, F. 138-140°; c'est également du pyrène.

Picrates 5 et 6. Carbure cristallisé en tablettes de forme indéterminée, F. 92-95°, possédant les mêmes caractères que la substance de laquelle nous sommes partis.

Les eaux-mères restant après ces précipitations sont évaporées à sec, et la substance est débarrassée de l'acide picrique par traitement, au bain-marie, avec de l'ammoniaque diluée, suivi d'une extraction à l'éther. On obtient le même carbure à point de fusion 90-95°.

Ces deux dernières substances ont été réunies et soumises à l'oxydation chromique en milieu acétique. La solution acétique devient rouge à la fin de l'oxydation. Par addition d'eau il se sépare une substance rougeâtre, difficilement filtrable. On a extrait le produit d'oxydation à l'éther puis au chloroforme.

Substance extraite au chloroforme. Par addition d'éther il précipite une substance cristalline de couleur rouge-brun, difficilement soluble dans l'alcool; recristallisée dans l'acide acétique, elle donne de petites aiguilles rouges qui sondent avec décomposition à 280°, et se subliment également avec décomposition Leur solution alcoolique a une couleur jaune; par addition d'une goutte de potasse caustique aqueuse la coloration vire au rouge-bordeaux; par réduction à chaud de cette solution avec l'hydrosulfite de sodium, la coloration passe au jaune-orangé; en refroidissant et agitant à l'air, la couleur rouge-bordeaux réapparaît.

La substance est soluble à froid dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration rouge-brune.

Tous ces caractères correspondent exactement à ceux de la pyrène-quinone.

Substance extraite à l'éther. On évapore l'éther et cristallise le produit dans l'alcool après un traitement au charbon actif pour éliminer la pyrène-quinone. On obtient une très faible quantité d'un hydrocarbure incolore cristallisé en tablettes rectangulaires, blanc-argenté à fluorescence verdâtre, homogène sous le microscope: F. 104-105°. Il est insoluble dans l'acide sulfurique concentré froid, mais se dissout à chaud avec coloration vert intense; il est entraînable par la vapeur d'eau.

Poids moléculaire déterminé par l'abaissement du point de fusion du camphre (microméthode de Rast):

0,0074 gr. substance	0.0992 gr. camphre
$\Delta t = 12°5$	M = 239.5
$\Delta t = 13°$	M = 229.6

Ce carbure est probablement du naphtanthracène.

Reste liquide de la déshydrogénation

Le reste de la déshydrogénation est un liquide huileux de couleur rouge-brun qui dépose des cristaux après un repos prolongé. $D_4^{20} = 1.1094$. L'analyse élémentaire montre qu'il a une structure aromatique: C = 94.31 %; H = 6.2 %. Il est miscible à froid en toutes proportions au benzène et à l'hexane; très soluble dans l'acide acétique glacial, peu soluble dans l'alcool même chaud. Ces propriétés sont tout à fait celles de l'huile non déshydrogénée.

Picrate: 34,7 gr. de cette huile ont été dissous dans 500 cm^3 d'alcool à la température d'ébullition; on ajoute une solution alcoolique saturée à chaud d'acide picrique. Il se forme immédiatement un précipité volumineux d'aiguilles rouges, très peu

solubles dans l'alcool, même à chaud. On a séparé le picrate ainsi formé et répété le traitement à l'acide picrique des eaux-mères préalablement concentrées, jusqu'à ce qu'il ne s'en forme plus. On a obtenu ainsi 39.4 gr. de picrate brut, ayant un point de fusion de 185-190°.

Ce produit a été recristallisé plusieurs fois dans l'alcool jusqu'à point de fusion constant de 219-220°. Sa décomposition par l'ammoniaque aqueuse, suivie d'une extraction à l'éther, donne un carbure qui est pur après quelques recristallisations dans l'acide acétique glacial. Il a alors un point de fusion de 146-147° et se présente sous forme de tablettes rhombiques colorées en jaune-vert; il est identique au pyrène.

Les eaux-mères des cristallisations du picrate de pyrène évaporées fournissent une nouvelle quantité d'une substance qui, sous le microscope, se présente sous forme d'un mélange d'aiguilles rouges analogues au picrate de pyrène et de cristaux nettement différents. Cette substance, par traitement à l'ammoniaque diluée, fournit un carbure de point de fusion 96°-100°, qui possède les mêmes caractéristiques qu'un carbure à même point de fusion décrit précédemment. L'étude de ce carbure montre qu'il s'agit d'un mélange de beaucoup de pyrène, à côté de naphtanthracène qui cristallise dans le même système et dont la solubilité très voisine de celle du pyrène rend leur séparation extrêmement difficile.

L'huile restante, qui ne donne plus de picrate, a été également traitée par l'ammoniaque diluée, et extraite à l'éther. L'éther évaporé, la substance huileuse dépose par refroidissement une petite quantité de cristaux que l'on sépare par filtration, débarrasse de l'excès d'huile par compression entre des feuilles de papier filtre et recristallise dans l'alcool. On obtient une séparation relativement facile de deux substances.

La première cristallise en tablettes blanches fondant à 195-200° solubles dans l'acide sulfurique concentré froid avec coloration jaune-vert.

La deuxième est beaucoup plus soluble et fond à 139-140°; dans l'acide sulfurique concentré elle se dissout à chaud avec coloration verte. Son mélange avec du pyrène donne une dépression du point de fusion, c'est probablement du naphtanthracène que l'on retrouvera plus loin.

Après séparation de ces carbures cristallisés, le liquide huileux est distillé dans le vide de la trompe à eau (13 m.m.).

11,10 gr. d'huile distillée 2 fois ont donné 9,5 gr. de distillat passant de 190° à 200°, et déposant immédiatement des cristaux.

Ces cristaux, séparés de l'huile aussi parfaitement que possible, fondent vers 115° en un liquide trouble qui ne devient clair que vers 190°. Par cristallisation dans l'alcool on peut séparer de l'anthracène et une quantité plus importante de naphtanthracène C_{18} H_{12}

Son poids moléculaire a été déterminé par l'abaissement du point de fusion du camphre:

0,0096 gr. substance	0,1168 gr. camphre
$\Delta t = 14°$	M = 235
$\Delta t = 14°5$	M = 226.7

Calculé pour C_{18} H_{12} M = 228

Son produit d'oxydation est jaune, se sublime en aiguilles et est soluble dans l'acide sulfurique concentré froid avec une coloration jaune intense. La réduction de sa solution alcoolique alcaline par l'hydrosulfite donne une coloration rouge-vineuse qui disparaît par agitation à l'air. F. 158-161°.

Après séparation des parties cristallisées, il reste un liquide rougeâtre de poids moléculaire moyen 208 et $D^{20}_{4} = 1.0793$.

Oxydation: 4,25 gr. d'huile ont été oxydés avec 60 gr. de permanganate de potassium en solution aqueuse acidulée par l'acide sulfurique à chaud selon la technique employée par Schroeter pour oxyder l'octanthrène (Ber. 924.57.2031).

L'oxydation est très difficile; après élimination de l'acide sulfurique par le chlorure de barym, on évapore la solution aqueuse. Le résidu sec est extrait à l'acétone; on obtient un produit blanc, très facilement sublimable en aiguilles, même au bain-marie, cristallisant en tablettes hexagonales F. 115°. La solution aqueuse chauffée, émet des vapeurs à odeur empyreumatique rappelant celle du benjoin, et donne un précipité floconneux avec le chlorure ferrique. Il est hors de doute que le produit ainsi obtenu est de l'acide benzoïque. Ce fait démontre la présence de dérivés du phenyl-methane dans ces huiles.

En résumé l'étude des produits de déshydrogénation de la fraction 190-200° du brai de goudron de houille hydrogéné nous a permis d'identifier les corps suivants:

1) Chrysène C_{18} H_{12} F. 250° en quantité appréciable
2) 2.6 Diméthyl-anthracène C_{16} H_{14} F. 234° } relativement peu
3) x x' Diméthyl-anthracène de Louise C_{16} H_{14} F. 218-219° }
4) Anthracène C_{14} H_{10} F. 217° } constituants principaux
5) Pyrène C_{16} H_{10} F. 149-150° }
6) Naphtanthracène C_{18} H_{12} F. 141°
7) Traces de dérivés du phényl-méthane.

FRACTION 220-230°.

La cristallisation fractionnée a permis de distinguer cinq groupes:

Groupe	I	point de fusion	248/249°
,,	II	,, ,,	245/247°
,,	III	,, ,,	225/229°
,,	IV	,, ,,	165/170°
,,	V	,, ,,	146/150°

Groupes I, II, III et IV

La dissolution à chaud dans l'acide sulfurique est bleue pour les quatre groupes et montre ainsi la parenté des substances qui les constituent.

On ne trouve, en effet, que du chrysène, à côté d'une quantité beaucoup moindre d'un carbure à bas point de fusion que l'on a traité avec le groupe V.

Groupe V, point de fusion 146-150°.

Propriétés. La coloration dans l'acide sulfurique conc. chaud est verte avec fluorescence bleue intense.

Le poids moléculaire a été déterminé par l'abaissement du point de fusion du camphre.

0,0088 gr. substance	0,1112 gr. camphre
$\Delta t = 14°$	M = 226
0,0092 gr. substance	0,1448 gr. camphre
$\Delta t = 11°3$	M = 225

Ce carbure donne un picrate décomposable par l'alcool, cristallisant en aiguilles rouges rubis: F. 130°.

L'oxydation, par la méthode déjà décrite, donne une substance amorphe de couleur rougeâtre F. 126-130°. Elle se dissout dans l'alcool à chaud avec coloration rouge; par addition de

potasse caustique aqueuse la coloration s'accentue. La réduction de cette solution alcaline par l'hydrosulfite fait apparaître une coloration rouge-vineuse qui disparaît par agitation à l'air. De la cuve filtrée l'oxydation à l'air donne un produit cristallisé en aiguilles jaune-vertes, sublimables, ayant un point de fusion de 163-165°. Le poids moléculaire est déterminé par l'abaissement du point de fusion du camphre.

0,0100 gr. substance — 0.1044 gr. camphre
$\Delta t = 16°$ — M = 239.6

Calculé pour $C_{18} H_{12} O_2$ — M = 258

Le poids moléculaire du carbure initial correspond à celui d'un carbure en C_{18}. Nous pensons être en présence d'un mélange de chrysène et de naphtanthracène, ce qui expliquerait le point de fusion sensiblement trop élevé.

Résidu liquide

Il dépose par repos prolongé une quantité importante de cristaux que nous avons séparés de l'huile. Le point de fusion de la substance ainsi obtenue est de 170-174°; elle ne se dissout pas dans l'acide sulfurique concentré froid, mais donne une légère coloration rougeâtre due probablement à des impuretés A chaud la dissolution est complète et la coloration est verte.

Par cristallisation dans l'alcool on obtient deux fractions. La première, de F. 225°, se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec coloration verte, puis bleue à chaud.

C'est sans aucun doute le chrysène qui forme la majeure partie de ce produit.

La seconde a un point de fusion de 166-168° et se dissout dans l'acide sulfurique froid avec coloration jaune-orangée, qui devient vert intense à chaud. Son poids moléculaire est déterminé par la microméthode de Rast.

0,0076 gr. substance — 0,0826 gr. camphre
$\Delta t = 16°$ — M = 230
Calculé pour $C_{18} H_{12}$ — M = 228

Oxydation: L'oxydation chromique conduit à un produit de fusion 147-150°. réagissant avec la potasse et l'hydrosulfite de la même façon que l'anthraquinone. La substance est très impure, il ne nous a pas été possible de la purifier, mais il est facile de voir que ce carbure de F. 166-168° contient, ainsi que le carbure de F. 146-150°, du naphtanthracène.

En résumé dans cette fraction on trouve surtout du chrysène, une quantite appréciable de naphtanthracène et du tétraméthylpicène, qui sera décrit plus loin.

FRACTION 225-265°

On distingue les 5 groupes suivants:

Groupe	I	point de fusion	>300°
,,	II	,, ,, ,,	225/235°
,,	III	,, ,, ,,	210/220°
,,	IV	,, ,, ,,	174/180°
,,	V	,, ,, ,,	130/133°

Groupe I F. >300°

Propriétés. Cristallise dans l'acide acétique ou le benzène en feuillets colorés en jaune ou vert, coloration dûe à des impuretés, comme le montre le microscope. Il est difficilement soluble dans le benzène et l'acide acétique à ébullition, insoluble dans l'alcool, facilement soluble dans le cumol.

Insoluble dans l'acide sulfurique concentré à froid, il s'y dissout à chaud avec une coloration verte fugace qui passe au bleu très intense.

Sublimable sans décomposition en paillettes blanches à fluorescence bleuâtre.

Les solutions acétique ou benzénique possèdent une forte fluorescence bleu-verte.

Le poids moléculaire a été déterminé par l'abaissement du point de fusion du camphre:

0,0080 gr. 0,1552 gr. camphre

$\Delta t = 7°$ M = 294 (

$\Delta t = 7°5$ M = 274.9 (moyenne 284

Calculé pour $C_{22} H_{14}$ M = 278

Oxydation: 0,43 gr. substance ont été oxydés avec 0,45 gr. de bichromate de sodium, en solution dans l'acide acétique glacial. Par addition d'eau il précipite une substance rouge qui fond à 175-180°. Cristallisée dans l'acide acétique ou dans l'alcool. la substance se présente en lamelles microscopiques rouges, fondant entre 203-206°.

Propriétés du produit d'oxydation. Soluble dans l'acide sulfurique concentré froid avec coloration rouge-violette intense devenant rouge brun à chaud.

Sublimable en aiguilles rouges, avec décomposition.

Poids moléculaire, déterminé par l'abaissement du point de fusion de camphre;

0,0078 gr. de substance 0,1420 gr. de camphre

$\Delta t = 7°$ $M = 313.9$

Calculé pour $C_{22} H_{12} O_2$ $M = 306$

Les caractères que nous venons de décrire aussi bien ceux du carbure que ceux de son produit d'oxydation, correspondent exactement à ceux du Picène $C_{22} H_{14}$.

Groupe II F. 225-235°.

Cristallise de sa solution dans l'acide acétique ou le benzène en lamelles, colorées en vert. Insoluble dans l'alcool à froid, très peu soluble à chaud; sublimable sans décomposition en paillettes blanches de F. 245°, laissant un résidu brun-noir. Insoluble dans l'acide sulfurique à froid, il se produit une légère coloration rouge due à des impuretés qui l'accompagnent; à chaud la solution devient verte puis bleue.

Poids moléculaire moyen 220.

L'oxydation chromique donne du chrysène inaltéré (p. F. 247-248°) et de la chrysène-quinone.

Celle-ci se présente en tablettes rouge-orangées (F. 230-232°) solubles dans l'acide sulfurique conc. avec une coloration bleu-

violacée, très intense qui devient rouge-bordeaux à chaud. La cuve est également rouge-bordeaux.

Poirs moléculaire:

0.0100 gr. substance pour 0,1072 gr. camphre

$\Delta t = 15°$; 14°,5.

Poids moléculaire 249, 257; calculé 258°.

Groupe III, point de Fusion 210-220°.

Propriétés: Cristallise dans l'acide acétique en lamelles jaune-verdâtres paraissant incolores au microscope. Très peu solubles dans l'alcool, solubles dans le benzène. Insolubles dans l'acide sulfurique concentré froid, en chauffant on obtient une coloration rouge qui passe au vert puis au bleu intense. Sublimable, laisse un résidu important brun-rouge. Poids moléculaire moyen 225.

Oxydation: L'oxydation mène aux mêmes résultats que pour le groupe précédent: mélange de chrysène et de chrysène-quinone.

Groupe IV point de Fusion 174-180°.

Ce groupe a le même aspect que le précédent. L'oxydation ne donne que très peu de chrysène à côté d'un produit rouge goudronneux, impossible à cristalliser.

Groupe V point de Fusion 130-133°.

Propriétés: Très soluble dans les solvants suivants: acide acétique glacial, benzène, chloroforme, toluène, xylène, hexane normal; très peu soluble dans l'alcool. On l'obtient par précipitation de la solution benzénique par l'alcool à froid.

Cette substance est fortement colorée en jaune: Sa solution benzénique très concentrée, est rouge et possède une fluorescence verte; diluée elle est jaune avec une fluorescence bleue-violette Les solutions, même très diluées, dans le benzène ou l'alcool, p. ex. de l'ordre de 1/100.000 et plus, possèdent encore une fluorescence bleu-violette, visible à la lumière du jour ou encore mieux à la lumière de Wood.

Soluble dans l'acide sulfurique concentré froid avec coloration rouge sang intense et forte fluorescence verte; en chauffant la substance charbonne

Analyse élémentaire:

0,1200 gr. substance 0,4132 gr. CO_2 0,0544 gr. H_2O
C% 93,91 H% 5,83.

Calculé pour.... C_{26} H_{22}
C% 93.65 H% 6.35

Poids moléculaire par la microméthode de Rast:

0,0104 gr. substance 0,1034gr. comphre
$\Delta t = 12°$ M = 335
0,0093 gr. substance 0,1035 gr. camphre
$\Delta t = 11°$ M = 326
Calculé pour C_{20} H_{22} M = 334

Un essai d'oxydation par le bichromate de sodium en solution acétique n'a pas fourni de résultats interprêtables, la substance étant complètement oxydée jusqu'au CO_2 et H_2O.

La réaction de l'acide nitrique fumant est très rapide: à une partie de la substance on ajoute à froid 5-6 parties d'acide nitrique fumant et on laisse en contact pendant 30 minutes en agitant; au bout de ce temps la substance est complètement dissoute. On la précipite par addition d'eau, la dissout dans le chloroforme et reprécipite par l'éther du pétrole. On obtient ainsi une substance rouge qui fond avec décomposition à 167°. Tous les essais énumérés sont très concordants avec ceux décrits par A. Homer (Jour-

nal of. Chem. Soc. 1907, 2 (93 1103) relatifs à une substance obtenue par action du chlorure d'aluminium sur la naphtaline. D'après l'aspect du spectre ultraviolet de ce carbure (**A. Homer** et **J. E. Purvis,** Journ. of. Chem. Soc. 1908, 93, 1, 1324), les auteurs lui attribuent la structure d'une picène tétraméthylé.

Nous avons également étudié le spectre ultraviolet de notre carbure; ceci nous a permis de constater d'une part l'existence de bandes d'absorption dans le visible ainsi que les auteurs cités l'indiquent, mais aussi que notre produit contient encore une quantité de chrysène assez importante car on obtient aussi le spectre presque complet de ce carbure. Un essai de purification par précipitation à l'alcool des solutions benzéniques n'a pas donné de résultat satisfaisant.

Nous avons réussi à faire cirstalliser ce produit en employant comme solvant de méthyl-isobutyl-carbinol, dans lequel il est très soluble à chaud, et beucoup moins à froid. Les cristaux ainsi obtenus sont constitués par des bâtonnets groupés en éventail. Le produit cristalisé possède les mêmes propriétés qu'avant en ce qui concerne les solutions benzènique et alcoolique ainsi que la fluorescence. Dans l'acide sulfurique il se dissout également avec coloration rouge, mais celle-ci vire au vert par chauffage prolongé ou spontanément, après quelques jours.

Le poids moléculaire déterminé par la même méthode donne les résultats suivants:

0,0093gr. substance	0,1036 gr. camphre
$\Delta t = 11°$	M = 326,5
0,0085 gr. substance	0,1127 gr. camphre
$\Delta t = 9°5$	M = 307,6

Cette substance possède la propriété de s'altérer rapidement sous l'action de la lumière solaire. En effet, même à l'état solide, sa couleur qui était jaune légèrement verdâtre lorsqu'elle fut préparée, est devenue jaune-brun sale, surtout en surface, après une exposition prolongé à la lumière du jour.

Nous avons également étudié l'action de la lumière ultraviolette sur ce carbure en solution dans l'alcool isopropylique, en présence d'air. Après 20 heures d'irradiation le jaunissement est très intense, comme on pourra en juger d'après les chiffres que nous donnons plus loin. On constate également une altération profonde de la fluorescence en lumière de Wood; de bleu-violette elle devient vert-grisâtre. Ce changement pourrait d'ailleurs être causé par le jaunissement intense de la solution qui modifierait ainsi les radiations émises. Les mesures de l'intensité de jaunissement ont été faites au spectrophotomètre Koenig-Martens.

Solution examiné sous une épaisseur de 5 cm.	Colog. $\frac{I}{I_0}$ $\lambda 500$	$\lambda 450$
1) Solution témoin dans l'alcool isopropylique	0.09	1.00
2) Solution de même concentration après 20 h. d'irradiation	0.77	2.63

Produits liquides de la déshydrogénation.

Ce reste liquide ne donne pas de picrate comme ceux des fractions 180-190° et 190-200°. Nous avons procédé à une distillation dans le vide; les résultats sont les suivants:

Quantité employée 72,5 gr. Distillat jusqu'à 295° = 63,6 gr.
Pression 13 mm. Résidu + pertes 8,9 gr.
Début de la distillation 135°.

Nous avons séparé 2 fractions: la première, passant entre
La température monte rapidement: de 135—235° on n'obtient que quelques gouttes de distillat. Fin 295°.
135° et 265°, est un liquide visqueux rouge $D^{20}_{4} = 1,1147$; la seconde, qui passe entre 265-295°, est un liquide extrêmement épais de même couleur. La première fraction dépose des cristaux jaunes fondant à 146-150°; il s'agit très vraissemblablement des carbures déjà identifiés dans cette même fraction.

La seconde fraction dépose une substance analogue qu'il est très difficile de débarrasser de l'huile. Une partie a été laissé sur l'assiette poreuse pendant quelque temps, le carbure ainsi recueilli fond à 140° environ et possède les mêmes propriétés que le carbure abandonné par la fraction précédente.

Ces distillats et surtout la fraction qui passe entre 265-295° possèdent au plus haut degré la propriété de s'altérer à la lumière du soleil. En effet leur couleur passe du rouge clair au rouge brun très foncé; cette altération se fait plus rapidement et est plus poussée si le liquide est exposé en couche mince aux rayons solaires et à l'air. Il devient ainsi tout-à-fait brun.

L'oxydation au permanganate a donné des traces d'un acide benzène polycarboxylique.

Résumé: Le picène apparaît pour la première fois. Il y en a des quantités appréciables.

Cette fraction se compose en majeure partie de chrysène et de tétraméthyl-picène.

ETUDE DE LA FRACTION 265-300°.

Propriétés: Cette fraction est un produit semi-liquide extrêmement visqueux, offrant beaucoup de ressemblance avec les fractions passant entre 270-280° et 280-285° que nous avons obtenues par distillation d'une fraction industrielle plus légère.

A température ordinaire (15°) cette huile est très peu mobile; elle devient très fluide pour une élévation de température assez faible (à 70°). Elle possède à température ordinaire des propriétés adhésives assez marquées, se laisse tirer en fils entre deux baguettes de verre par exmple, ce qui lui donne l'apparence d'une matière résineuse.

Sa solution benzénique concentrée est rouge avec une fluores- verdâtre, ayant une forte fluorescence vert-bleue. Elle subit égalment l'action de la lumière et de l'air ce qui a pour effet de modifier sa couleur qui tend vers le rouge. En même temps la fluorescence verte s'atténue et disparaît même, mais il reste la fluorescence bleu-violette extrêmement intense.

Sa solution benzènique concentrée est rouge avec une fluorescence bleu-verdâtre; la solution diluée est jaune avec une fluorescence bleu-violette. Elle est soluble dans l'acide sulfurique concentré chaud avec coloration rouge intense et fluorescence verte par reflexion.

Poids moléculaire moyen 301.

Déshydrogénation catalytique: 95° gr. de cette huile ont été soumis à deux passages sur le catalyseur dans les mêmes conditions que pour la fraction 250-290°. Nous avons obtenu au total 2,9 gr. de carbures solides: La déshydrogénation se fait très péniblement et le catalyseur est rendu rapidement inactif. En même temps on constate des pertes considérables dues tant aux manipulations de cette substance extrêmement visqueuse, qu'au fait qu'une grande

partie est retenue par le catalysur, ce dont dont on peut se rendre compte en le lavant au benzène.

La substance solide obtenue (2.9 gr., poids brut de carbures lavés à l'hexane) soumise à une cristallisation fractionnée nous permet de constater qu'elle est composée en grande partie de picène C_{22} H_{14} F. 365° et de très peu de chrysène C_{18} H_{12} F.250°.

Décomposition thermique: L'apparail employé comprend essentiellement un tube en fer de 15 mm. de diamètre intérieur, chauffé dans un four électrique. A ce tube est adapté d'une part un dispositif pour l'introduction de la substance, comportant une ampoule à brôme chauffé électriquement à 60-80° pour maintenir l'huile suffisamment fluide. D'autre part le tube débouche dans le récipient destiné à recueillir les produits, ce récipient possède une tubulure par ou s'échappent les gaz que l'on refroidit à —80° avant de les recueillir pour l'analyse.

Un essai a été effectué à 595-600°. La température est mesurée par un thermomètre extérieur, en contact avec le tube de fer, son réservoir arrivant au milieu du four.

Nous avons ainsi obtenu un liquide huileux, très fluide ayant une forte odeur de benzène, dont une certaine quantité s'est condensée dans le récipient refroidi. L'analyse des gaz faite avec l'appareil de Créant donne une moyenne de 60 % de gaz combustibles (calculés en méthane). On obtient des traces de substance solide.

Un second essai a été effectué à une température de 625-650°. On fait arriver le liquide à raison de 1 goutte (de 0,2 cm^3) en 20 secondes.

Quantité d'huile employée	80 gr.
Liquide recueilli.....	32 gr.
Produits cristallisés.....	1 gr.

Dans ce cas aussi du benzène se condense dans le récipient refroidi. L'analyse des gaz montre que 60 % en sont combustibles (calculés en méthane).

Le liquide obtenu a une couleur brun-foncée et une forte odeur caractéristique de benzène.

Le produit solide est du picène C_{22} H_{14} F. 365°.

Résumé: L'étude de cette fraction n'a pas été poursuivie très loin parce que les méthodes qui ont conduit au but avec des fractions légères ne donnent plus de bons résultats.

On a trouvé surtout du picène et un peu de chrysène.

ETUDE CHIMIQUE DU RESIDU DE DISTILLATION.

La distillation de ce résidu dans un vide très poussé, nous a fourni une grande quantité de produits légers (environ 50 %) pareils à ceux qui ont été déjà étudiés, comme on peut facilement se rendre compte d'après leurs propriétés physiques résumées dans le tableau correspondant (p. 9). Ce ne sont que les deux dernières fractions et le résidu qui méritent de retenir l'attention étant donné leurs propriétés complètement dfférentes de celles rencontrées jusqu'à présent.

De façon générale toutes les fractions résultant de la distillation de ce résidu ont la propriété de changer leur couleur à la lumière et au contact de l'air, mais la rapidité avec laquelle ce phénomène à lieu est différente; elle est plus accentuée pour les fractions élevées. L'action de l'air est nettement visible: nous avons remarqué ce changement se produire d'abord en surface puis gagner en profondeur.

Les fraction 195-211° et 211-260° ainsi que le résidu, ont un caractère qui les rapproche au point de vue chimique; elles se dissolvent facilement dans l'acide sulfurique concentré avec coloration rouge intense et fluorescence jaune-verdâtre.

Nous avons plus spécialement étudié la fraction 211-260° qui possède au plus haut degré les caractères que nous avons mentionnés plus haut.

Fraction 211-260°.

Ici aussi nous nous sommes adressés à la deshydrogénation, mais nous avons employé un catalyseur plus énergique, le noir de platine.

Une certaine quantité de cette fraction est chauffée avec du noir de platine, directement dans l'appareil de distillation; on a commencé à chauffer d'abord à 200° dans le vide de la trompe à eau, puis on a augmenté la température graduellement jusqu'à 380° en augmentant parallèlement la pression pour empêcher la substance de distiller.

Dès 200° on constate un fort dégagement gazeux. L'opération dure environ 24 heures.

Au bout de ce temps la substance a pris une coloration rouge et présente une fluorescence verte extrêmement intense; on constate de même un trouble, mais on ne peut pas affirmer qu'il soit dû à une cristallisation de carbure.

On a distillé ce produit dans le vide cathodique. Le tableau suivant résume le fractionnement et les propriétés des substances obtenues.

Fraction	Pourcentage en poids	Consistance, couleur, fluorescence
209-240°	32.8	Analogue à la substance initiale; quelques gouttes de produits légers.
240-285°	53,3	Masse résineuse; rouge clair; fluorescence verte extrêmement intense; en solution benzènique diluée, fluorescence bleue très intense.
Résidu et pertes	13,9	Masse solide à température ordinaire; rouge-brun en faible épaisseur; fluorescence verdâtre.

Le produit qui distille à 240-285° se dissout également dans l'acide sulfurique concentré avec coloration rouge intense et fluorescence verte; la description que nous venons d'indiquer dans le tableau précédent le rapproche beaucoup du tétraméthylpicène de **A. Homer** (loc. cit.)

Poids moléculaire déterminé par la méthode de Rast:

0,0104 gr. substance	0,1000 gr. camphre.
Δt 11°8	M = 352.5
Δt 12°	M = 349.7

L'analyse élémentaire donne pour:

0,1684 gr. substance 0,5650 gr. CO_2 et 0,1154 gr. H_2O

C% 89,42 H% 9,59

L'acide nitrique fumant l'attaque facilement; on obtient de cette façon un produit nitré rouge clair qui a été purifié par précipitation de sa solution dans le chloroforme avec de l'éther de pétrole. Son point de fusion est 167°. Cette substance se dissout facilement dans le méthyl-isolutylcarbinol en donnant une solution jaune avec forte fluorescence bleue; abandonnée à elle-même la solution chaude laisse cristalliser le produit en bâtonnets jaunes.

La fraction 211-260° obtenue par distillation du résidu, est donc composée d'hydrure de tétraméthylpicène presque pur. Il est intéressant de faire ici remarquer, que l'indice de réfraction de cette fraction pour la raie bleue du mercure ($\lambda = 435 m.\mu$) présente une variation anormale; on sait en effet que l'indice varie rapidement au voisinage des bandes d'absorption, et le tétraméthylpicène possède précisément une bande d'absorption à $436 m.\mu$

Résidu de la distillation.

Comme nous l'avons déjà indiqué, ce résidu est une substance ayant l'apparence d'un brai. Il présente pourtant encore, et de façon très marquée, les caractères du tétraméthylpicène, à savoir: la coloration rouge avec fluorescence verte dans l'acide sulfurique concentré, des solutions benzéniques qui sont rouges et ont une fluorescence verte en fortes concentrations et jaunes avec fluorescence bleue lorsqu'elles sont diluées. Son poids moléculaire moyen est de 336 L'analyse centésinale donne pour:

0,1274 gr. substance 0,1018 gr. $H_2 0$ et 0,4230 gr. $C0_2$

C% = 90,55 H% 8,87

CARACTERES DES CARBURES IDENTIFIES DANS LES PRODUITS D'HYDROGENATION DU BRAI

Carbure	Point de fusion	Coloration dans l'acide sulfurique concentré	Combinaison avec l'acide picrique	Produit d'oxydation	Point de fusion	Coloration dans l'acide sulf. conc.	Réactions colorées
Anthracène C_{14} H_{10}	213°	Soluble à froid avec coloration jaune intense, qui ne change pas à chaud	Aiguilles rouges, rubis, décomposable par l'alcool F. 138-139° décomp.	Anthraquinone C_{14} H_8 O_2	272°	Soluble à froid Coloration jaune intense	Sol. alcoolique + KOH + hydrosulfite à chaud: col. rouge vineux, disparaît à froid et agitation
Pyrène C_{16} H_{10}	149-150°	Jaune à froid, à chaud la couleur disparaît : forte fluorescence bleue	Aiguilles rouges très stable F. 222°	Pyrène quinone C_{16} H_8 O_2	282° décomp.	Soluble à froid coloration brune	Sol. alcoolique KOH à froid col. rouge-bordeaux intense + hydrosulfite col. jaune à chaud; à froid et agit. la col. rouge apparaît
2.6. Diméthyle Anthracène C_{16} H_{14}	243°			2.6. Diméthyle Anthraquinone C_{16} H_{12} O_2	236°	Soluble à froid coloration jaune intense; à chaud verte	Identique à l'authraquinone
x.x. Diméthyle Anthracène de Louise C_{16} H_{14}	218-219°	Jaune à froid, jaune vert, puis vert olive à chaud		x.x. Diméthyle Anthraquinone C_{16} H_{12} O_2	170°		
Chrysène C_{18} H_{12}	250-251°	Insoluble à froid, à chaud coloration bleue intense	Aiguilles rouges décomposables par l'alcool, éther, eau	Chrysène quinone C_{18} H_{10} O_2	235°	Soluble à froid coloration bleue-violette	Sol. alcoolique + KOH + hydrosulfite à chaud col. rouge-bordeaux. A froid et agitation jaune vert
Naphtanthracène C_{18} H_{12}	141°	Jaune à froid, vert émeraude, puis vert olive à chaud, fluorescence bleu violette	Aiguilles rouges décomp. alcool F. 133°	Naphtantraquinone C_{18} H_{10} O_2	168°	Soluble à froid coloration jaune à chaud jaune rougeâtre	Identique à l'authraquinone
Picène C_{22} H_{14}	365°	Insoluble à froid, à chaud coloration verte puis bleu intense. Le carbure pur donne seulement la coloration bleue		Picène quinone C_{22} H_{10} O_2	203-206°	Soluble à froid coloration rouge violette; à chaud rouge brun	
Tétraméthyle Picène C_{26} H_{22}	123-127°	Soluble à froid coloration rouge intense, fluorescence verte intense					

ETUDE SUR LA COLORATION DU PYRENE.

On trouve dans la littérature une controverse sur la coloration du pyrène.

GRAEBE (Ber. 1870. 3, 742 et Ann. 1871, 158, 285), suppose que le pyrène est incolore comme l'anthracène. On arrive à décolorer le pyrène en l'exposant en solution benzénique à la lumière du soleil.

HINTZ (Inaugural Dissertation, Strasbourg 1878) a également obtenu du pyrène incolore en le sublimant entre 2 verres et montre à travers du papier filtre.

GOLDSCHMIEDT (Ann. 1907, t. 351, p. 225) a consacré une longue étude pour savoir si le pyrène est jaune ou incolore. Ce travail est cité dans des livres de chimie organique et de matières colorantes comme modèle.

Il arrive à la conclusion que le pyrène est jaune.

Or, nous avons remarqué que des fractions d'huiles déshydrogénées au soufre laissent déposer à la longue (12 mois) des cristaux parfaitement incolores qui sont du pyrène pur.

Nous avons fait quelques recherches à ce sujet.

Les divers échantillons de pyrène que nous possédions et qui se trouvent à des degrés de pureté différents, sont les suivants:

1° **Pyrène incolore**, obtenu par déshydrogénation avec le soufre d'une huile de brai. F. 149,5-150°.

2° **Pyrène jaune clair,** de la collection de l'Institut de Chimie de Strasbourg F. 149-149,5°.

3° **Pyrène jaune-vert,** obtenu par déshydrogénation catalytique d'une huile de brai. F. 146-147°.

L'étude du spectre d'absorption ultraviolette de ces 3 pyrènes a montré l'existence de deux larges bandes dans le visible,

situées vers 430 et 410 m. μ. pour le pyrène jaune, que le pyrène incolore ne possède pas. En outre, des différences dans l'intensité des bandes fines situées vers 380 m. μ. existent entre le spectre du carbure coloré et de l'échantillon incolore. La position de la bande à 430 m. μ. a été exactement déterminée par l'étude de l'absorption dans le visible. Ces deux bandes correspondent à celles du tétraméthylpicène observées par **HOMER** et **PURVIS** (loc. cit.).

Le pyrène incolore a été recristallisé dans l'alcool, par refroidissement de la solution saturée à chaud, maintenue en constante agitation. On obtient ainsi une première fraction de pyrène qui a un point de fusion de 150,5-151° et que nous désignerons par pyrène A. Les eaux-mères concentrées fournissent une nouvelle fraction de pyrène de point de fusion 148-149°. Ces deux fractions comparées, on constate nettement que celle obtenue des eaux-mères est plus colorée que la première. La quantité restreinte de produit dont nous disposions ne nous a pas permis de poursuivre ces recristallisations aussi loin que nous l'aurion voulu, mais il nous semble pouvoir dès maintenant conclure que si le pyrène A possède un point de fusion supérieur que les cristaux de ses eaux-mères, c'est qu'il se trouve évidemment à un degré de pureté plus élevé et que par conséquent la coloration des autres pyrènes est due à des impuretés.

Le pyrène A fondu, est sensiblement plus coloré que le carbure à l'état cristallin. Par congélation, il apparaît pourtant parfaitement blanc, comme avant la fusion. Si l'on répète ces fusions et congélations plusieurs fois, la coloration jaune s'accentue. Il doit y avoir certainement une altération du produit.

Une faible quantité de pyrène jaune ajoutée au pyrène A lui communique une coloration intense. Le point de fusion du produit, ne change pas. Une trace de tétraméthylpicène lui communique également une forte coloration jaune; ce mélange fond à 150-151°.

Nous avons d'autre part dissout à saturation du pyrène jaune impur, de point de fusion 138-140°, dans une petite quantité de la fraction 140-210° non déshydrogénée. Le carbure est extrêmement soluble dans cette huile. Après repos de 15 jours environ, il a cristallisé une petite quantité de pyrène parfaitement incolore. Son point de fusion est maintenant monté à 146-147°. Ceci démontre clairement qu'il est possible de purifier complètement le pyrène et de l'obtenir incolore. Il semblerait que le poids moléculaire du solvant joue un rôle important dans la purification du pyrène.

Action des radiations chimiques sur le pyrène (1).

Des solutions de divers échantillons de pyrène ont été soumises à l'action des rayons d'un brûleur à arc de mercure (Type H. L. de Gallois à Lyon).

Comme solvant, nous avons utilisé l'alcool isopropylique «pur Poulenc» qui possède une absorption relativement faible dans l'ultraviolet et qui n'est pas altéré par ces radiations.

Dans un premier essai nous avons utilisé l'ultraviolet du verre. Les solutions ont été enfermées dans des tubes scellés, et exposées à une distance de 60 cm de la source lumineuse, dans une boite en fer blanc, ce qui assurait une irradiation uniforme.

A) **Irradiation en présence d'air, dans l'ultraviolet du verre.**

Echantillons soumis à l'expérience:

a) **Pyrène A incolore;** solution à 0,5 g% dans l'alcool isopropylique. La solution est parfaitement incolore.

---

1) Cette étude a été effectuée dans les laboratoires de Chimie physique de l'Ecole Nationale supérieure du Pétrole. Nous remercions vivement M. E. Vellinger qui nous a aidé et conseillé avec beaucoup de sollicitude.

b) **Pyrène jaune verdâtre;** solution à 0,7 g% dans l'alcool isopropylique. Solution fortement colorée en jaune-vert.

c) **Alcool isopropylique,** «pur Poulenc».

Après une durée d'irradiation totale de 25 heures on compare les échantillons ci-dessus avec des tubes témoins également scellés.

L'échantillon a) présente une coloration jaune faible mais très nette.

L'échantillon b) accuse un changement de couleur dans le même sens. Il s'est formé un dépôt blanc insoluble.

L'échantillon c) ne présente aucune trace d'altération.

B) **Irradiation en présence d'air, dans l'ultraviolet du quartz** — Les solutions sont placées dans des tubes en quartz transparent, fermés par des bouchons en liège collodionnés. Les tubes maintenus verticalement dans un support sont placés à une distance de 25 cm. de la source lumineuse.

Les concentrations employées sont de 0,5 g % pour les deux échantillons: pyrène A et pyrène coloré.

Déjà après 4 heures d'irradiation le changement de coloration est bien visible, et dépasse en intensité celle donnée par 25 heures d'exposition en tube de verre.

Après 20 heures d'irradiation nous avons comparé les échantillons avec les tubes témoins.

En outre du jaunissement très accentué, et dont nous donnons plus loin la mesure, on constate une altération de la fluorescence qui prend une teinte vert-grisâtre. Ceci pourrait être néanmoins dû au changement de couleur car même avant l'irradiation, la fluorescence du pyrène jaune diffère de celle du pyrène incolore.

Le jaunissement des échantillons soumis à l'irradiation a été mesuré au spectrophotomètre **Kœnig-Martens,** sous une épaisseur de 5 cm.

	Colg. $\frac{I}{I_0}$ (l = 5 cm)			
Echantillon	λ = 500	λ = 450	λ = 430	λ = 420
Pyrène A irradié	0,43	0,78	0,99	1,09
Pyrène N° 3 sol. témoin	0,18	0,33	—	—
Pyrène N° 3 irradié	0,56	1,18	—	—

C) **Irradiation en atmosphère de CO_2 dans l'ultraviolet du verre.** La solution de pyrène A est enfermée en tube de verre scellé. Avant de fermer le tube on fait barbotter dans la solution pendant 3 minutes un courant de C02 qui chasse tout l'air; on scelle le tube aussitôt après.

Le tube est soumis à l'irradiation à une distance de 25 cm de la lampe à arc de mercure.

On ne constate pas la formation de dépôt blanc sur les parois dans ce cas. Après une exposition de 48 h. environ, la solution est un peu plus jaune que le témoin, mais beaucoup moins colorée que celle exposée dans les mêmes conditions, mais en présences d'air pendant 30 h. On observe aussi un fait assez curieux: c'est que la fluorescence en lumière de Wood de la solution irradiée en atmosphère de CO_2 est plus intense que celle de la solution témoin, la concentration étant la même ainsi que les épaisseurs sous lesquelles on les compare.

Après irradiation des solutions, nous avons évaporé l'alcool isopropylique et recristallisé le carbure récupéré dans l'alcool. Le pyrène 3 coloré en jaune-vert est gris-blanc maintenant, son point de fusion est monté à 149-150°.

Le pyrene A est revenu brun-sale. Son point de fusion montre un grand intervalle: 140-147°. Cet échantillon a été employé à l'étude de l'absorption ultraviolette.

Ces diverses expériences nous permettent d'affirmer que le pyrène parfaitement pur est incolore. Son point de fusion est plus élevé que celui que l'on trouve dans la littérature. L'échantillon le plus pur que nous avons obtenu, fondait à 150.5-151°, mais il n'est pas invraisemblable que ce point de fusion puisse encore être augmenté par de nouvelles purifications.

Quant à la couleur, il nous paraît possible d'affirmer qu'elle est due ou bien à une impureté accompagnant le pyrène, comme p. ex. le tétraméthylpicène dans notre cas, ou encore à des produits d'altération du pyrène.

Cette altération est probablement une oxydation sous l'influence des radiations chimiques. Ceci explique suffisamment pourquoi les expériences d'irradiation effectuées par Goldschmied l'ont conduit à ajouter un nouvel argument en faveur de la couleur jaune du pyrène.

CONSIDERATIONS GENERALES SUR LES HUILES TIREES DU BRAI.

Les huiles de brai que nous avons analysées, sont composées des produits d'hydrogénation de relativement peu de carbures aromatiques polycycliques comme: l'anthracène, des diméthyl-anthracènes, le naphtanthracène, le pyrène, le chrysène, le picène et le tétraméthylpicène. A côté de ces carbures identifiés, se trouvent encore, en quantités relativement petites, des carbures aromatiques polycycliques liquides à température ordinaire.

La constitution de ces huiles est donc plus simple et plus homogène que celle des huiles minérales; la différence dans la constitution structurelle des carbures amène alors un changement dans les propriétés des huiles, ce qui les classe nettement en dehors des huiles naturelles:

1° La densité est supérieure à celle de l'eau;

2° A des poids moléculaires relativement faibles, correspondent des viscosités plus élevées; la chute de la viscosité avec l'augmentation de la température est par conséquent très forte;

3° la stabilité thermique est bien meilleure.

La viscosité des carbures liquides, est fonction de la constitution chimique et du poids moléculaire; il semble que celle-ci est d'autant plus élevée que la matière est plus condensée.

Les carbures polycycliques sont vraisemblablement les supports de la viscosité. Par introduction de chaînes latérales, la viscosité devient anormalement grande (p. ex. le tétraméthylpicène); c'est comme si ces molécules s'accrochaient l'une à l'autre, et que les chaînes latérales les gêneraient dans leurs mouvements réciproques.

Spilker (Zeitschr. Angew. Chemie 1926. 39. 997) a déjà fait une remarque analogue.

Melle **Cauquil,** (C. R. Acad. Sc. 1927, 184 (I). 1248) a étudié les relations entre la viscosité et la stéréoisomérie géométrique. Les isomères **cis** dans la série hydroaromatique sont moins visqueux que les isomères **trans.** L'auteur arrive à la conclusion que la viscosité serait une propriété géométriquement dirigée.

Nous ne pensons pas que ces conclusions touchent l'ensemble du problème Il nous semble vraisemblable que les forces d'association doivent aussi intervenir; ces forces sont d'autant plus énergiques, que la matière est plus condensée, ce qui est bien le cas des carbures polycycliques.

Mais il ne s'agit pas seulmeent d'avoir des molécules très visqueuses, parce que la viscosité a un facteur de qualité que l'on apprécie par sa chute avec la température. Il importe d'avoir des huiles dont la viscosités résiste le mieux possible à la chaleur.

C'est là qu'intervient le poids moléculaire. Plus celui-ci est élevé pour une huile donnée, d'autant plus faible sera la chute de la viscosité, lorsque la température croît.

L'introduction du groupe méthyle dans les noyaux polycycliques, augmente la viscosité beaucoup plus qu'on ne pourrait s'attendre par suite de l'augmentation du poids moléculaire, ce qui entraîne une chute rapide des courbes de viscosité.

L'analyse des différentes franctions d'huiles a montré que la séparation des constituants d'une huile par distillation est tout à fait illusoire

Même dans le cas des huiles du brai, qui ont une composition relativement peu compliquée, il y a un entraînement des parties lourdes par les fractions légères; on retrouve par exemple du tétraméthylpicène dans toutes les fractions, même des plus légères. Inversement les fractions légères sont retenues très énergiquement par les résidus, à ce point, que des distillations même répétées deviennent sans aucun effet. En changeant de mode de distillation.

(par exemple après avoir fractionné sous 250 m.m. on redistille dans un vide très poussé) on peut obtenir une nouvelle séparation (1).

Il est donc d'autant moins probable que l'on puisse séparer les constituants des huiles minérales par des distillations, même la présence de paliers ne répond à aucune signification précise, ainsi que nous avons pu le constater.

1) Voyez la distillation d'un résidu dans le vide cathodique p. 71.

CONSIDÉRATIONS SUR LA STRUCTURE DU BRAI DE GOUDRON DE HOUILLE.

Nous pouvons considérer atteint le but que nous nous étions proposés: élucider la constitution des huiles tirées du brai de goudron de houille de haute température. Mais nous avions encore un espoir: celui de pouvoir jeter un coup d'œil audelà de ce résultat immediat, sur la constitution de ce brai.

Nous sommes encouragés à le faire par une suggestion de **Griffith** au Congrès mondial de l'énergie (Berlin 1930) (Discussion de la communication de M. **Hugel** sur l'étude expérimentale du craquage des carbures purs) qui s'accorde parfaitement avec notre manière de voir. **Griffith** pense qu'il serait possible de remonter des produits d'hydrogénation destructive à la constitution de la matière première. On voit que c'est précisément le chemin que nous avions choisi dès le début de ce travail, c'est-à-dire depuis 1928.

Quelles sont les prémisses scientifiques sur lesquelles nous pouvons nous baser? Il y en a deux:

1° Les carbures aromatiques polycycliques se laissent hydrogéner sans transposition.

Les noyaux aromatiques polycycliques dont l'existence a été prouvée dans les huiles d'hydrogénation du brai, y préexistent donc. Ceci est aussi confirmé par les travaux de **Spilker** (Zeitschr. Angew Chemie 1926. 39. 997) qui prouvent que par hydrogénation des carbures aromatiques polycycliques sous 200 kgs de pression d'hydrogène et à des températures de 400 à 500°, la constitution de ceux-ci n'est pas modifiée.

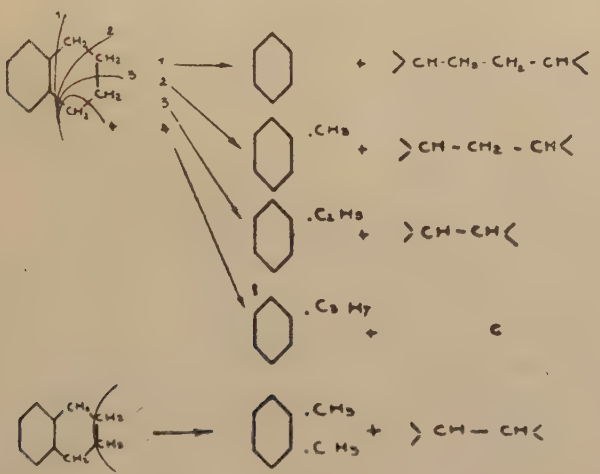
2° Les produits d'hydrogénation des carbures aromatiques polycycliques (à l'encontre des carbures aromatiques polycycliques eux-mêmes) peuvent subir un craquage par ruptue des noyaux hydrogénés

C'est également ce qui arrive si l'on soumet les huiles de brai à des températures élevées, sous fortes pressions d'hydrogène; on constate un allégement qui conduit à des produits distillant plus bas.

Connaissant la constitution des produits de craquage, il est possible de reconstituer la structure du carbure initial.

Ceci peut se faire de la manière suivante:

Le craquage de la tétraline (voir **Hugel** et **Sundgrén,** Ann. Off. nat. Comb. Liq. 1930, p. 35) donne du benzène, du toluène, de l'éthylbenzène, de l'orthoxylène, du propyl- et butylbenzène. Il y a donc rupture d'un noyeau hydrogéné d'après le schéma:



Sous pression de 30 kgs d'hydrogène à 600-650°, ces restes donnent essentiellement du méthane.

Griffith (loc. cit.) a démontré que les mêmes réactions se produisent à des températures inférieures (400-500°) sous forte pression d'hydrogène et en présence de molybdate d'ammonium comme catalyseur.

On se rend compte qu'il est facile de remonter des produits de destruction pyrogénée à la constitution de la tétraline. Le noyau benzénique de la tétraline a été respecté; seul le noyau hydroaromatique a été scindé. L'obtention d'orthoxylène en fortes proportions montre comment le noyau hydroaromatique était rattaché au noyau benzénique.

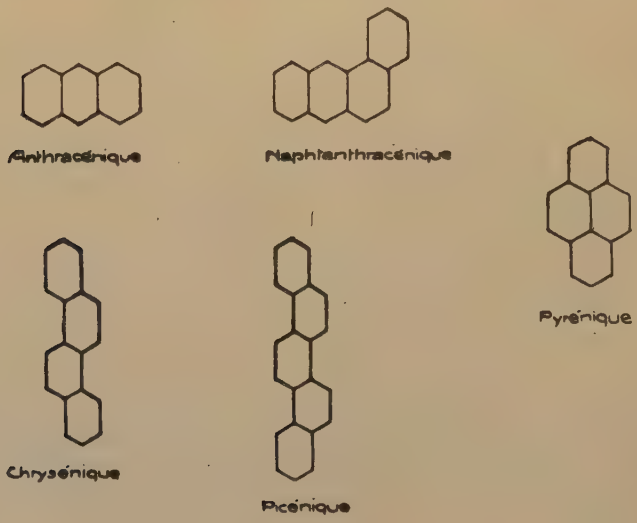
Les produits gazeux de la dislocation du noyau hydroaromatique sont pratiquement constitués par du méthane; nous trouvons également dans les gaz d'hydrogénation destructive du brai seulement du méthane.

Ce méthane peut donc provenir de la rupture de noyeaux hydroaromatiques, où encore de la destruction totale de carbures hydroaromatiques, comme il a été prouvé dans le cas de la tétraline:

$$C_{10}\ H_{12} + 14\ H = 10\ CH_4.$$

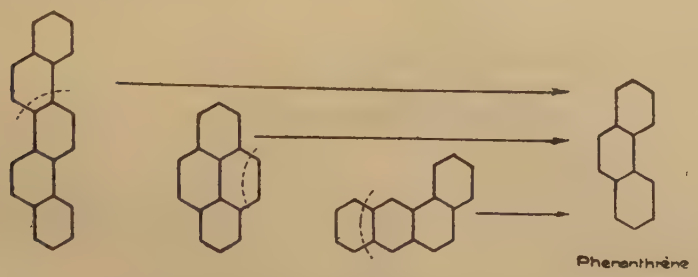
Les conclusions que nous pouvons tirer sur la constitution du brai, en nous basant sur ces données, sont les suivante:

Dans le brai de goudron de houille, préexistent des noyaux aromatiques polycycliques, comme par exemple:



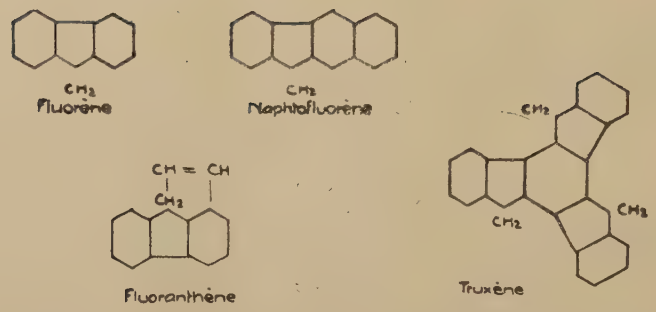
Les différents noyeaux que nous avons trouvés dans le brai peuvent se réduire à trois formes fondamentales qui sont celles du picène, du pyrène et du naphtanthracène. parce que l'on peut déduire le chrysène du picène et l'anthracène du naphtanthracène.

Mais il est très probable que ces formes fondamentales, ainsi que les carbures que l'on peut en dériver, soient plus nombreuses. Pour ne donner qu'un exemple de carbure que l'on est en droit de supposer comme existant dans les huiles d'hydrogénation, nous citerons le phénanthrène. Celui-ci peut dériver aussi bien du picène que du naphtanthracène, suivant le schéma:



Nous ignorons d'ailleurs totalement la raison pour laquelle le phénanthrène n'a pas été trouvé.

Une autre forme fondamentale importante, mais qui semble manquer dans ces produits d'hydrogénation, est celle du fluorène et de ses dérivés: naphtofluorène, fluoranthène, truxène.

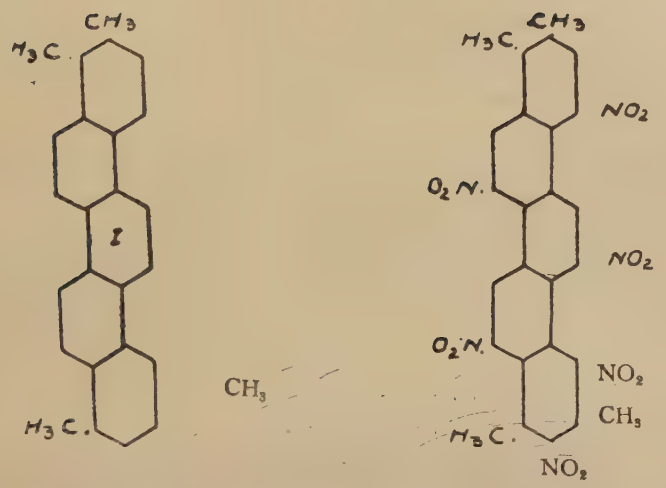


L'explication de l'absence des composés fluoréniques peut être vraisemblablement trouvée dans le fait que le fluorène possède un atome d'hydrogène substituable par le sodium. Le fluorène et ses dérivés restent donc dans le résidu d'hydrogénation sous forme de composés sodés.

A côté de ces carbures aromatiques simples, nous avons trouvé un certain nombre de dérivés méthylés: des démétylanthracènes et le tétraméthylpicène. Ceux-ci peuvent très bien résulter d'un craquage incomplet de carbures avec plus de noyeaux.

Nous ne pouvons pas affirmer avec certitudes à quels diméthylanthracenes nous avions eu à faire, parce qu'ils sont mal connus.

On ne connait pas non plus la position des groupes méthyle dans le tétraméthylpicène. La formule la plus vraisemblable semble être celle représentée en I, qui comporte deux groupements méthyle en ortho, dans l'un des noyaux terminaux.



Cette formule a l'avantage d'expliquer la facilité avec laquelle ce carbure donne un composé hexaanitré (II).

D'après cette formule, il est possible de supposer le tétraméthylpicène comme résultant du craquage d'un composé possédant au moins 6 noyaux. Mais grâce à sa stabilité thermique extraordinaire, ce carbure ne se scinde plus, et c'est ce qui fait qu'on le trouve en grandes quantités dans les produits du brai étudié.

Il nous reste encore a savoir s'il se trouve des carbures aromatiques tels quels dans le brai, comment ils sont reliés et comment il faut répartir l'oxygène, le soufre et l'azote qui y sont contenus, ainsi que l'indique l'analyse élémentaire.

Le brai qui nous a servi à l'obtention des huiles étudiées avait la composition suivante:

C.....	87.04	;	87,19%
H.....	5,44	;	5,52%
Cendres....	0,33	;	0,25%
Total.....	92,81	;	92,96%

Le complément à 100 se répartit sur l'oxygène, le soufre et l'azote; ces deux derniers se trouvant en quantités relativement faibles, les 7 p. cent sont donc en majeure partie attribuables à l'oxygène.

La composition du brai n'est pas homogène ;on sait en effet que celui-ci contient différents constituants, qui se laissent séparer par l'action de solvants appropriés.

Par dissolution du brai dans le benzène, il reste un résidu qui, dans notre cas, avait la composition suivante:

C	92.59	;	92,51 %
H.....	3,65	;	3,69 %
Cendres....	0,80	;	0,70 %
Total.....	97,04	;	96,90 %

Ce résidu diffère donc du brai initial, par une teneur plus élevée en carbone et une diminution de la proportion d'hydrogène et d'oxygène.

Il faut donc admettre que la partie qui s'est dissoute dans le benzène est plus riche en ces deux éléments.

Si l'on admet, ce qui n'est pas encore prouvé, que le résidu insoluble résulte des fractions solubles par une condensation plus poussée de ces dernières, on arrive à la conclusion que celle-ci se fait par déshydrogénation et élimination d'eau.

L'oxygène est donc la cause de l'instabilité relative du brai. On sait en effet que celui-ci ne résiste pas à l'action de la chaleur, ou à celle de l'oxygène de l'air surtout en solution.

Cette instabilité rappelle celle de certains composés aromatiques oxygénés, notamment des pénols. Il nous semble hors de doute que les phénols aident puissamment à la synthèse du brai, et c'est vraisemblablement dans cette direction qu'il faudra chercher pour élucider complètement sa constitution.

RESUME ET CONCLUSIONS.

Des huiles provenant de l'hydrogénation catalytique, sous haute pression d'hydrogène et à température élevée, d'un brai de goudron de houille, ont été étudiées.

Par déshydrogénation on a retiré des carbures aromatiques cristallisés, qui ont pu être identifiés.

On a trouvé ainsi, que ces huiles sont composées des produits d'hydrogénation de l'anthracène, de quelques diméthylanthracènes, du naphtanthracène, du pyrène, du chrysène, du picène et du tétraméthylpicène.

On peut donc dire, en grandes lignes, que les huiles de brai renferment surtout des produits d'hydrogénation de carbures aromatiques polycycliques sans ou avec peu de chaînes latérales très courtes.

Ces recherches ont permis de prévoir, en partie, la constitution d'un brai de houille.

On peut affirmer que les noyeaux aromatiques polycycliques que nous avons trouvés dans ces huiles, préexistent dans le brai. En effet, les substances qui le composent n'ont pas un poids moléculaire beaucoup plus élevé que par exemple celui du tétraméthylpicène et celui-ci a déjà toutes les propriétés du bitumène soluble, qui est une partie constitutive importante du brai.

Il reste encore à éclaircir la répartition de l'oxygène,du soufre et de l'azote contenus dans le brai.

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

LE SPECTRE ULTRAVIOLET DU PYRENE ET DE QUELQUES CARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES.

Vu et Approuvé:
Strasbourg, le 10 juillet 1931
Le Doyen de la Faculté des Sciences
E. ROTHÉ.

Vu Et Permis d'Imprimer:
Strasbourg, le 15 juillet 1931
Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université,
CH. PFISTER.

Imprimerie
de la
Librairie Universitaire d'Alsace
Strasbourg 1931